

**A Mo₂C/Mo(100) rendszer oxidációjának és adszorpciós
tulajdonságainak vizsgálata foton-, elektron- és ion-spektroszkópiai
módszerekkel**

Ph. D. értekezés

Farkas Arnold Péter

Témavezetők:

Solymosi Frigyes

akadémikus

Kiss János

a kémia tudomány doktora

SZTE- MTA Reakciókinetikai Kutatócsoport

Szilárdtest és Radiokémia Tanszék

Szegedi Tudományegyetem Természettudományi Kar

Szeged

2007

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés	4
Jelmagyarázat	6
2. Irodalmi háttér	7
2.1 A fém molibdén kémiája	7
2.1.1 Előállítás és felhasználása az iparban	7
2.1.2 A molibdén élettana	7
2.1.3 Felhasználása gyógyításban	8
2.2 A molibdén-karbid felület	8
2.3 A karbidizált Mo oxidációja	10
2.4 Etanol adszorpció	12
2.5 A C₃H₇I és a propil csoportok felületi viselkedése	13
2.6 A Kálium hatásának vizsgálata	15
3. A vizsgálati módszerek alapjai	16
3.1 Kisenergiájú ionszórás spektroszkópia (LEIS)	16
3.2 Auger-elektron spektroszkópia (AES)	22
3.3 Röntgen-fotoelektron spektroszkópia (XPS)	23
3.4 Hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópia (TPD)	24
3.5 Nagy felbontású elektron energiavesztési spektroszkópia (HREELS)	25
3.6 Kísérleti körülmények	27
4. Mo₂C/Mo(100) felület kölcsönhatása oxigénnel; LEIS, AES, XPS kísérletek	30
4.1 A karbid réteg jellemzése	30
4.2 Az oxigénnel kölcsönhatásban lévő felület jellemzése	31
4.2.1 A karbid oxigénnel való reakciójának gázfázisú termékei	31
4.2.2 A karbid réteg oxidációja különböző hőmérsékleteken	34
4.2.3 A legfelső felületi réteg jellemzése magas hőmérsékletű oxidációt követően	40

4.2.4 XPS vizsgálatok, oxidáció a teljes felületi rétegben	42
4.3. Oxidáció és karbidizálás	47
4.3.1 A karbidizált Mo(100) oxidációja	47
4.3.2 Az oxidált Mo(100) felület karbidizációja	49
4.4. Következtetések összefoglalása.....	52
5. Etanol adszorpciója és reakciói Mo₂C/Mo(100) felületen	54
5.1 Eredmények	54
5.1.1 Kilépési munka mérések.....	54
5.1.2 TPD vizsgálatok	56
5.1.3 HREELS eredmények.....	57
5.2 Eredmények értékelése	61
5.2.1 Etanol adszorpciója.....	61
5.2.2 Az adszorbeált etanol reakciói.....	62
6. Kálium hatásának vizsgálata felületi alkil-csoportok stabilitására Mo₂C/Mo(100) felületen	66
6.1 Kálium adszorpciója tiszta felületen.....	66
6.2 A C₃H₇I adszorpciója	67
6.2.1 XPS mérések	67
6.2.2 TPD vizsgálatok	69
6.2.3 HREELS eredmények.....	72
6.3 Az eredmények értékelése.....	76
6.3.1 C ₃ H ₇ I adszorpciója és disszociációja.....	76
6.3.2 Az adszorbeált propil csoportok reakciói	80
7. Összefoglalás.....	83
8. Summary	87
9. Publikációs lista.....	90
Köszönetnyilvánítás.....	93
10. Irodalomjegyzék.....	94

1. Bevezetés

A katalizátorok hatásfokának és szelektivitásának növelése állandó feladata marad a kutatásnak. Az ipar egyre erősebben igényli az olyan technológiákat, amelyek segítségével a termékeket nagyobb kitermeléssel, tisztábban, környezetkímélő módon gyárthatja. A mai világunk elsődleges célja az energiafelhasználás csökkentése illetve optimalizálása és új energiaforrások felderítése. Különös figyelmet szentelnek az ilyen irányú kutatásoknak azokban az országokban, amelyekben a szénhidrogén üzemanyagkészlet kimerülőben van, vagy ellátottsága bizonytalan. Kézenfekvőnek tűnő megoldás a szénhidrogének hatékonyabb felhasználása, illetve a napjainkban még csak kisebb mennyiségben használatos alternatív energiaforrások alkalmazása. Ez utóbbiak, pl.: szél, nap, víz, és geotermikus energia felhasználását már helyi célok kielégítésére több esetben kiváló hatékonysággal alkalmazzák. Másik megoldás lehet újabb energiaforrások kifejlesztése, gondolhatunk például a már kifejlesztés alatt álló hidrogén, illetve tüzelőanyag cellás elven működő gépjárművekre, vagy a napelemes technológiát felhasználó űrtechnikára, amely egyenlőre csak az űrkutatás költségvetésében nyert megfelelő teret. Az említetteken felül még számos követelmény a tudomány és azon belül is a kémia irányvonalát a katalizátorok fejlesztésének és az új, környezetvédelmi és hatékonysági szempontból is optimális energiaforrások előállításának érdekében szabja meg. A kémián belül ezen a területen a katalízissel foglalkozó kutatók számos munkája jelent és jelenik meg napjainkban. A felületkémia a katalitikus vizsgálatoknak az az ága, amely sok egyéb vizsgálat mellett a katalizátorok felületén végbemenő elemi reakciók feltérképezésének segítségével próbálja elősegíteni a fent említett célok elérését.

A szénhidrogének katalitikus átalakításainak tanulmányozásakor fény derült a zeolit hordozós Mo_2C olyan kiemelkedő sajátosságaira, melyekben CH_4 és más szénhidrogének is jó szelektivitással alakíthatók át nagyobb szénatomszámú aromás vegyületekké [1,2,3,4,5,6,7]. Ezen túl molibdén egykristályból létrehozott karbid felületen végzett vizsgálatok a platinafémekhez hasonló viselkedést mutattak egyes katalitikus reakciókban [8], ezzel esetlegesen egy hasonló, azonban jóval költséghatékonyabb megoldást nyújtva az ipar számára a jövőben. Az említett eredmények arra ösztönöztek bennünket, hogy megvizsgáljuk a Mo_2C szerkezeti és oxidációs tulajdonságait, olyan jól leírható rendszerben, mint a karbidizált $\text{Mo}(100)$ egykristály felület,

továbbá a szerkezeti leírást kövesse a fent említett célok elérésére alkalmas molekulák reakcióinak jól definiált felületen történő vizsgálata.

Mindezek tükrében célunk volt a karbidizált Mo(100) felület jellemzése, a sztöchiometria megismerése, a szén koncentrációs profil kialakítása és az oxigénnel való kölcsönhatásának egy gondosabb leírása alacsony és magasabb hőmérsékleten egyaránt, különleges figyelmet fordítva a szén és az oxigén felületre merőleges irányban történő migrációjának elemzésére. A vizsgálati módszerek különböző érzékenységeinek köszönhetően egyfajta mélységi profilt készíthettünk, illetve az XPS segítségével a molibdén és szén oxidációs állapotaiban végbemenő változásokat is követhettük.

A gondosan jellemzett Mo₂C/Mo(100) felületen ezt követően egy, a napjainkban széleskörben tanulmányozott molekula, az etanol átalakulását is feltérképeztük. A vizsgálat motivációja nem is lehet kérdés, a fosszilis tüzelőanyagok leváltására, a környezetvédelmi szempontok érvényesítésére irányuló kutatások vezető területet képviselnek a világ laboratóriumaiban.

Célunk volt továbbá a Mo₂C/Mo(100) felület katalitikus aktivitását megvizsgálni a felületre adszorbeált szénhidrogén csoportok reakcióiban is. Tekintve, hogy az általunk vizsgált C₃H₇ csoportok felületi viselkedését ilyen körülmények közt a csoport munkatársai korábban már gondosan jellemezték, ebben a munkában a Mo₂C/Mo(100) felületre előzetesen adagolt kálium alkil-csoportok reakcióira kifejtett hatását vizsgáltuk meg. Az értekezésben a C₃H₇ csoporttal végzett kísérleteket és a kapott eredményeket ismertetjük.

Habár munkánk a vizsgálat körülményeit tekintve kifejezetten alapkutatás jellegű, a katalizátorok felületén végbemenő reakciók elemi lépéseinek ismerete és minőségi jellemzése irányadó a katalitikus mérések tervezésében és kivitelezésében, ezáltal az adott ipari, környezetvédelmi vagy társadalmi kíváncsiság beteljesítésének első lépése.

Jelmagyarázat

- AES – Auger Electron Spectroscopy, Auger Elektron Spektroszkópia
- Borítottság (θ)- az adszorpciót követően a felületen elfoglalt és az összes kötőhely számának aránya adja
- Dekonvolúció - csúcsfelbontás
- Di- σ -etilén, di- σ -propilén – két szénatomon keresztül szigma kötéssel a felületen megkötött etén és propén
- Expozíció – felületre felvitt anyagmennyiséget jellemzi, használatos mértékegység a Langmuir, 1 L megfelel 10^{-6} Torr (\sim mbar) gáz egy másodperces dózisának
- Háttér adszorpció – az alkalmazott nagyvákuum ellenére a kamrában jelenlévő molekulák felületi adszorpciója (főleg CO, H₂, víz)
- hollow site (Two, three, four fold) – kettes, hármas és négyes szimmetriájú üregek, amelyet az adott egykristály rács felületi atomjai képeznek
- Kilépési munka ($\Delta\Phi$) – a vákumszint és a Fermi-szint távolsága (többnyire eV-ban), vagyis a legkisebb energia, amit be kell fektetnünk, ha egy elektront az adott fémből ki akarunk szakítani.
- LEIS - Low Energy Ion Scattering, Kisenergiájú Ionszórási Spektroszkópia
- Migráció – egy adott közegen belüli-nem véletlenszerű-mozgás
- MR (Monoréteg) – monorétegről beszélünk, amikor egy adott adszorbeátum a lehetséges felületi kötőhelyek mindegyikét elfoglalja
- On-top pozíció – az a pozíció, melyben egy felületi atom a másik felületi atom tetején helyezkedik el
- Subsurface – a legfelső felületi réteg alatti pár réteget foglalja magában
- Propilidin – szénhidrogén felületi forma: $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
- TPD – Temperature Programmed Desorption, Hőmérséklet Programozott Deszorpció
- UHV – Ultra High Vacuum, Ultra Nagy Vákuum $>10^{-6}$ mbar $\sim 10^{-9}$ atm, általunk alkalmazott nyomás $\sim 10^{-9}$ - 10^{-10} mbar
- XPS – X-ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen Fotoelektronspektroszkópia
- Vibrációs módok: ρ , rocking-himbáló; τ , twisting-torziós; ν , stretching-nyújtó; δ , deformációs; γ , scissoring-ollózó; ω , wagging-bólogató;

2. Irodalmi háttér

2.1 A fém molibdén kémiája

2.1.1 Előállítása és felhasználása az iparban

Molibdenitből (MoS_2) állították elő először az addig ismeretlen fém oxidját 1778-ban, ez a munka Scheele nevéhez fűződik. Hjelmnek sikerült azonban magát a fémet kinyernie az oxid faszénrel való hevítésével; az így nyert fém neve a görög ólom szóból molybdos lett.

Legfontosab érce és szulfidja a molibdenit MoS_2 , legnagyobb lelőhelye az USA Colorado államában van. Kevésbé fontos ércei a wulfenit (PbMoO_4) és a powellit ($\text{Ca}(\text{Mo,W})\text{O}_4$).

A Mo-t elsősorban a rézgyártás melléktermékeként nyerik, de mint főterméket is előállítják. Mindkét esetben a MoS_2 -t flotálják, majd MoO_3 -dá pörkölik. Leginkább rozsdamentes acél és szerszámgépek nagysebességű alkatrészeinek gyártásához használják. Ennél jóval tisztább molibdént, mely sok petrokémiai folyamat fontos katalizátora és nélkülözhetetlen elektródanyag, az ammónium-molibdát hidrogénes redukciójával nyerik.

1995-ben a kibányászott molibdénércnek mennyisége 130000 tonna tiszta molibdénnel volt egyenértékű.

A Mo tipikusan fémes, térközéppontos kockarácsú, tömör állapotban ezüstösen fénylő fém, tiszta állapotban meglepően puha. A legszembeszökőbb tulajdonsága a hőállósága, ennél fogva megmunkálása csak pormetallurgiásan lehetséges. A különböző stabil oxidációs állapotok és a hőálló tulajdonsága is az $(n-1)d$ elektronok szerepével értelmezhető. Stabil oxidációs állapota +6-tól -2-ig terjed.[9]

2.1.2 A molibdén élettana

Az emberi szervezetben olyan kis mennyiségű molibdén található, hogy pontos adattal ennek mennyiségéről még nem is rendelkezünk, azonban életfontosságú nyomelem. Az emberi szervezetben három enzim működéséhez szükséges. Ezek a nuklein- és aminosavak lebontásában és bizonyos káros anyagok (aldehidek) ártalmatlanításában vesznek részt. A molibdénhiány ritka és csak mesterséges táplálás kapcsán észlelték eddig. Enyhe esetben pszichés labilitást (ingerlékenységet), súlyosabb formában idegrendszeri tüneteket, pl. látászavart okoz.

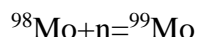
Gyermekkorban kortól függően 30-250 mikrogramm, felnőttkorban 250 mikrogramm a napi szükséglet. A napi ajánlott mennyiség 40-szerese fölötti dózis csökkenti a réz felszívódását és rézhiányt okozhat. Jó molibdénforrás a tej, a hús, a hüvelyesek és a gabonafélék.

Állati szervezetekben oxomolibdoenzimek számos oxidációs folyamatot katalizálnak. Ezek az oxidázok egy O- vagy S-atom leadásához rendelkeznek, ami a Mo(VI)-nak Mo(IV)-gyé vagy Mo(V)-té való redukálódását jelenti.

A molibdénnek a nitrogénfixálásban játszott szerepe azonban a legfigyelemreméltóbb. A nitrogénfixáló baktériumok fontos alkotóeleme egy metalloenzim, amelyek többségének nélkülözhetetlen alkotórésze az a fehérje, amely molibdént és vasat is tartalmaz („MoFe-protein”).

2.1.3 Felhasználása gyógyításban

Perrier és Segré 1937-ben molibdénlemezt bombáztak deuteronokkal és új radioaktív elemet fedeztek fel 43-as rendszámmal. A világ első mesterségesen előállított elemét "technetium"-nak, vagyis "mesterséges"-nek nevezték el. A nukleáris medicinában egyik legjelentősebb nyomjelző izotóp a ^{99}Tc . A ^{99}Tc előállítása kutatóreaktorok segítségével történik. A kutatóreaktorok úgynevezett besugárzó csatornáiban neutronsugárzásnak tesznek ki 98-as molibdén mintát. A



magreakció terméke 66 órás felezési idővel ^{99}Tc -má bomlik. A kórházakban a technécium-generátort naponta "fejtik", azaz kimossák a molibdén bomlása során keletkezett technéciumot. A molibdén bomlása után közvetlenül keletkező metastabil, γ -sugárzó ^{99}Tc felezési ideje mindössze 6 óra, vagyis kiváló nyomjelző nuklid.

2.2 A molibdén-karbid felület

Szénhidrogének vagy más széntartalmú molekulák disszociációjában képződő szénatomok fémközi intersticiális helyekre való beépülésével fémkarbidokat hozhatunk létre. A Mo(100) felületen létrehozandó karbid réteg kialakítására több bevált módszer is létezik az irodalomban. Legtöbb esetben etén adszorpciót alkalmaznak a különböző laboratóriumokban, az eljárások leginkább az alkalmazott hőmérsékletben és ezáltal a létrehozott szénnel módosított felület jellegében különböznek. Stair [10] és munkatársai 1MR szénnel módosított felületet

hoztak létre úgy, hogy etént adszorbeáltattak 300 K-en a felületre, majd 900 K-es felfűtéssel hozták létre a kívánt $p(1 \times 1)$ struktúrát. Madix [11] tanulmányában magasabb, 550 K-es adszorpciót alkalmazott a monorétegnél nagyobb borítottság létrehozása érdekében, a választott hőmérséleten azonban még elkerülhető volt a tömbi szén kialakulása. Schöberl [12] a kívánt karbid (0,44 C/Mo AES arány) fázis érdekében az előbbieknél jóval magasabb 893-1183 K-es hőmérsékletet alkalmazott. A méréseinkben használt karbidfelületek kialakítására mi is a Schöberl módszert alkalmaztuk, néhány a rendszerünkhöz alkalmazandó hasznos módosítással. Egyedi módszert használt Gall N. R. [13], aki köszönhetően a kísérleti berendezésében alkalmazható magas hőmérsékletnek, atomos szén és benzol 1400 és 1600 K-es adszorpciójával kísérletezett. A felületi karbid réteg kialakulása után tömbi karbid és grafit létrejöttét feltételezte a jellemző AES spektrumok alapján.

Az átmenetifém karbidok intenzív kutatások előterében álltak és állnak napjainkban is több okból. Kiváló mechanikai, hőálló és vezetési tulajdonságaiknak köszönhetően legelterjedtebb alkalmazásuk az anyagtudomány területén van. Érdeklődés mutatkozik irántuk azonban a nanoelektronika terén is, mint alacsony ohmikus ellenállású összekötő, alkalmazhatóak nanocső és fém átmeneteként [14]. Molibdén-karbidok és nitridek védőbevonat és diffúziós gátként való alkalmazására is van érdeklődés [15], továbbá kiváló katalitikus tulajdonsággal bírnak számos reakcióban és platinafémekhez hasonló elektronszerkezetüknek köszönhetően azok sokkal olcsóbb alternatívái lehetnek hidrogénezési, dehidrogénezési és hidrodesszulfurizációs reakciókban, mindemellett kevésbé érzékenyek a kén szennyeződésre [8,16,17].

A Mo_2C -dal végzett katalitikus mérések során fény derült a zeolit hordozós Mo_2C további kiemelkedő sajátosságára [5,18,19]; segítségével CH_4 és más szénhidrogének is jó szelektivitással alakíthatók át nagyobb szénatomszámú aromás vegyületekké. Az irodalomban nagy előrelépés történt nemrégiben a fémkarbidok felületi kémiájának tanulmányozásában is azáltal, hogy két kiváló és részletes összefoglaló cikk is megjelent [17,20]. Ezen munkákban a IV.B-VI.B csoport átmeneti fémein C_2H_4 disszociációjával kialakított karbid réteg szerkezetét tanulmányozandó rengeteg tudományos vizsgálat eredményei jelennek meg.

Elektrondiffrakciós és AES eredmények alapján a $\text{Mo}(100)$ felület alacsony hőmérsékleten (500-600 K) monoréteges borítottságig telíthető szénnel több közti szerkezeten keresztül, $\Theta=0.5$ MR-nél $c(2 \times 2)$ és zig-zag szerkezet, $\Theta=0.67$ MR esetén [11,21]. Magasabb hőmérsékleteken is

vizsgálták a karbid réteg kialakulását, azonban a minta 800-900 K-re való fűtése a felületi szén felület alatti rétegekbe történő migrációját okozta [12,22,23].

Etén magas hőmérsékletű adszorpciójával, majd a felület felfűtésével NEXAFS és mennyiségi tömegspektrometriás vizsgálatok alapján egy viszonylag vastag, több monoréteg szenet tartalmazó felületi réteg alakítható ki Mo(110) és Mo(100) felületeken [12,24]. Mo(111) [22], Mo(110) [23], W(100) [25] és a IV.B-VI.B csoport más elemei esetében is nagy szén borítottságoknál a magas hőmérsékletű karbidizáció komplex LEED képet okozott, felületi rekonstrukciót jelezve [22,23,25]. A Mo(100) felület kivételt képezhet ez alól, ugyanis ezen felület esetében LEED vizsgálatok semmilyen felületi rekonstrukciót nem mutattak ki [11,21,26]. Szögfüggő LEIS mérések [27] és tenzor LEED mérések [26] alapján a C atomok a felső rétegben négyes szimmetriájú üregekben helyezkednek el, háromdimenziós karbid réteg alakul ki. A felület alatti rétegekben a szén a fém rácsközi helyeiben foglal helyet, de részletesebb krisztallográfiás vizsgálatok, amelyek számot adnak a kristályszerkezetről néhány nanométeres mélységig, a mai napig hiányoznak, ahogy a szén koncentrációs profilját illetően is hiányosságok mutatkoztak.

2.3 A karbidizált Mo oxidációja

A kialakított molibdén-karbid modell-katalizátor oxigénnel való kölcsönhatásának vizsgálata több szempontból is fontos. Előállítása MoO_3 -ból történik, így a Mo-C-O rendszer vizsgálata elengedhetetlen, továbbá a használt katalizátor levegővel érintkezhet, ebben az esetben pedig számolni kell valamilyen mértékű oxidációval, ami oxi-karbid kialakulásához vezet, amely szintén szelektív katalizátor a parafinok izomerizációjában [28].

A molibdén-felület és oxigén kölcsönhatásának feltérképezésére is részletes kutatások irányultak Mo(111) [29] és Mo(110) [30] felületen. HREELS vizsgálatok alacsony hőmérsékleten (300 K-ig) híd pozíciójú és közel hármasszimmetriájú üregekbe adszorbeálódott oxigént, magasabb hőmérsékleten viszont inkább on-top oxigént mutattak ki a felület orientációjától függően. Ugyancsak hármasszimmetriájú és on-top adszorbeált oxigént azonosítottak a Mo(111), Mo(110) és Mo(100) magas hőmérsékletű oxidációjának esetében [29,30,31]. A 3D oxid formáció kialakulása minden esetben magával vonta az on-top oxigén helyen adszorbeált oxigén mennyiségének relatív növekedését.

Különböző rekonstrukciós lépéseken keresztül magas hőmérsékleten oxidált Mo(100) felületet hozhatunk létre [31], továbbá epitaxiális MoO₂ rétegeket is kialakíthatunk, melyre legalkalmasabb a Mo(112) felület [32,33,34].

Az XPS kiváló módszer a molibdén oxidációs állapotainak követésére és a felületi oxid réteg vastagságának vizsgálatára [34,35,36,37,38,39]. Egy viszonylag vastag MoO₂-réteg létrehozása az adszorpciós hőmérséklet megválasztásának is a függvénye. Erre kiváló példa, hogy 713 K-en $1 \cdot 10^7$ L O₂ dózis szükséges a Mo(100) felület oxidációjához, amivel főleg MoO₂ sztöchiometriájú állapotot alakítunk ki egy kevés Mo(VI) állapotú fémrel “szennyezve”, mindehhez 873K-en mindössze $6 \cdot 10^4$ L oxigén is elég volt [39].

A kristályos MoO₂ létét Raman spektroszkópiával igazolták, míg a Mo(VI)-os oxidációs állapotát felületi polimolibdáthoz rendelték [39].

Az oxigén átmenetifém-karbid felületekkel való kölcsönhatását is vizsgálták számos esetben, tapasztalatok alapján az oxigén 150-300 K-en disszociatíven kötődik az α -Mo₂C(0001) felületen [40,41]. Az oxigénnel telített, karbidizált Mo(100) felületet felfűtése két CO deszorpciós csúcsot eredményez ~ 900 és ~ 1050 K-en [12]. Ez utóbbi csúcs rendelhető a felület alatti szén és az oxigén reakciójából származó CO-hoz. Ezzel ellentétben Mo₂C(0001) felületen csak egy deszorpciós csúcsot tapasztaltak maximálisan 950 K-en és feltételezték az oxigén tömbi karbid fázisba történő migrációját is [40,41].

Hordozós katalizátorral végzett kísérletekben a hordozott Mo₂C Mo(IV)-Mo(VI) oxidációs állapotokig oxidálható, még magas nyomású (1bar) CO₂-dal is [42]. Ugyanezen oxidációs partnerrel a Mo₂C/Mo(100) mintán kálium hozzáadására a CO₂-dal történő oxidáció sokkal nagyobb mértékű, mint amit az anionos CO₂⁻ formához és a nagy reaktivitáshoz rendelnénk [43].

Az átmenetifém-karbidokkal végzett intenzív kutatásokhoz kapcsolódva, jelen munkában megvizsgáltuk a Mo(100) felület C₂H₄-nel történő magas hőmérsékletű (900 K-es adszorpció, majd többszöri 1265 K-felfűtés) karbidizálása közben a felület felső rétegeiben végbemenő változásokat, az oxidációs állapotok változását, illetve követtük a létrehozott karbid réteg oxidációját szobahőmérsékletől egészen 1265 K-ig.

2.4 Etanol adszorpció

Kutatócsoportunk katalitikus mérésorozata kiterjedt az etanol és ZSM-5 hordozott Mo_2C reakcióinak vizsgálatára is, melynek során azt tapasztalták, hogy az etanol aromatiszációját ugyancsak elősegítette az említett katalizátor [44,45]. Legjobb tudomásunk szerint etanol reakcióit Mo_2C felületen UHV körülmények között spektroszkópai módszerekkel még nem vizsgálták. $\text{TiC}(100)$ és $\text{VC}(100)$ felületeken a 100 K-en adszorbeált etanol egy része molekulárisan deszorbeálódott másik része pedig 153 K-en disszociált [46]. Mindkét felületen kimutattak etoxi köztitermékeket HREELS segítségével, azonban a disszociáció mértéke a $\text{TiC}(100)$ -on nagyobb volt. Az adszorpciós réteg felfűtésével az etoxi köztitermékek dehidratációjának eredményeként gázfázisú etén keletkezett. Speciális izotópjelzéses etanol alkalmazásával kiderítették, hogy $\text{VC}(100)$ felületen a γ -hidrid eliminációs lépés felelős az alkén forma létrejöttéért. Ez a reakcióséma jelentősen eltér a legtöbb átmenetifém felületen tapasztalt reakciótól, ahol β -hidrid eliminációval aldehid és hidrogén, illetve teljes disszociációval CO és hidrogén keletkezett. Az etanol adszorbeálódik $\text{Pt}(111)$ felületen is az oxigénjének nemkötő elektronpárja és az alkil-láncon keresztül van der Waals kölcsönhatás segítségével. A monoréteges borítottságban jelenlévő adszorbeált etanol felfűtése CO és H_2 deszorpcióját továbbá szén lerakódást eredményez [47]. $\text{Pd}(111)$ felületen adszorbeált etanol szintén nagy százalékban (60%) deszorbeálódott a felületről átalakulás nélkül, a keletkező disszociációs termékek a CH_4 , CO és H_2 voltak, kis mértékű szénlerakódás mellett [48]. A reakciótermékeket a C-C kötés szakadás eredményeként létrejövő $\text{CH}_{3(a)}$ és $\text{CO}_{(a)}$ -ból eredeztették. Ezen felületektől eltérően $\text{Ag}(110)$ egykristályon teljes mértékben reverzibilisen kötődött meg az etanol [49]. IRAS, XPS és TPD módszerekkel az etanol disszociációs reakciójának első lépését szintén részletesen tanulmányozták $\text{Ni}(111)$ felületen [50]. A deutériumos kísérletekkel kiegészített vizsgálatok kimutatták, hogy az adszorbeált etanol OH csoportja a felülettel párhuzamosan kötődik meg, majd a disszociációt követően az etoxi és adszorbeált hidrogén nem rekombinálódik molekuláris etanolt eredményezve. A kemisorbeált etanol deszorpciós kinetikáját lényegesen befolyásolja az etanol deszorpció és az O-H kötés szakadása közti versengés. Az etanol adszorpcióját követő disszociációs mechanizmus több felületen is a kísérletek homlokterében állt, éppúgy amint a $\text{Pd}(111)$ felületen adszorbeált metanol disszociációjának [51] reakcióútjáról is, erről is kisebb vita alakult ki a tudományos folyóiratokban. Az etanolos kísérleteink elemzéséhez célszerű ebbe az irodalmi párbajba is betekintenünk. Habár egyetértés van abban a tekintetben,

hogy a metanol dehidrogéneződése szén-monoxiddá és hidrogénné metoxi formán keresztül megy végbe, a metanolos C-O kötés szakadása is vizsgálatok tárgya. A metanolos C-O kötés szakadását elsőként Winograd és társai feltételezték [51] XPS, SIMS és TPD módszerekkel végzett méréseik alapján. Bimolekulás mechanizmust feltételeztek, melyben két szomszédosan adszorbeált metanol molekula képez metoxit, metil csoportot és vizet a felületen. Yates és társai [52] nem találtak C-O kötés szakadást izotópos vizsgálataikban. Ezzel ellentétben Rebholz és Kruse [53] CH_3 képződését tapasztalták 200 K-en, mely egészen 500 K-ig stabil volt a felületen. Chen és csoportja a CH_3 csoportot 400 K-ig találták stabilnak, ennél magasabb hőmérsékleten disszociált CH_2 és CH fragmentekké [54]. A kutatócsoportunk által végzett mérésekben a CH_3I disszociációjából képződő CH_3 Pd(100) felületen mindössze 300 K-ig volt stabil, ahol teljesen disszociált felületi szénné, CH_2 vagy CH csoportokra utaló jeleket nem találtak ennél magasabb hőmérsékleteken [55,56]. Nemrégiben Freund és munkatársai [57] azt állapították meg Pd(111) felületen végzett metanolos kísérleteik során, hogy két versengő reakcióút létezik, egyik a metanol dehidrogéneződése CO-vá és hidrogénné, a másik a C-O kötés szakadása. Időfüggő CO/ CH_xO képződését és a lerakódott CH_x -et vizsgálták ($x=0-3$). (Ez utóbbi jelenlétét az XPS szén csúcs pozíció változásával detektálták és semmilyen vibrációs módszert nem alkalmaztak ennek bizonyítására.) Összehasonlításként megemlítenék egy a kutatócsoportunk által, hordozott katalizátoros rendszerben (metanol adszorpciója Pd/ SiO_2 -on) kapott eredményt is, amelyben a metanol disszociációját O-H és C-O kötés szakadása egyaránt kísérte [58].

A tárgyalt irodalmi előzmények tükrében erőfeszítéseket tettünk etil csoportok azonosítására adszorbeált etanol felületi disszociációját követően. Emellett megvizsgáltuk az etanol reakcióit és disszociációs termékeit a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen.

2.5 A $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ és a propil csoportok felületi viselkedése

A szénhidrogének katalitikus konverziójának mechanizmusát megfejtendő és a Mo_2C szerepét meghatározandó, célszerű volt részletesebben vizsgálnunk az alkánokból első aktivációs lépésben keletkező alkil-csoportok kémiáját a Mo_2C felületén. Ezen program keretében a csoportunk megvizsgálta a C_1 - C_6 alkil-csoportok stabilitását és reakcióútjait a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen. [59,60,61,62,63].

Az elmúlt két évtizedben intenzív kutatások zajlottak a különböző alkil-jodidok csoportok fém felületeken történő adszorpciójának és azok disszociációs reakcióinak vizsgálatára [64,65,66]. Elsődleges célja ezeknek a kutatásoknak az volt, hogy megvizsgálja az alkil-jodidok disszociációjából származó alkil-csoportok kémiáját, hogy felderítse a szénhidrogének fémfelületeken végbemenő katalitikus reakcióinak mechanizmusát. Figyelembevéve a Mo_2C metán és más szénhidrogének aromatizációjában játszott fontos szerepét, kutatásaink előterébe helyeztük a különböző alkil-jodidok termikus és fotodisszociációjával előállított C_xH_y fragmentjeinek $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ és $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(111)$ felületen történő vizsgálatát [59-63]. Az egyik legfontosabb eredménye a kutatásnak, hogy a CH_4 aktiválásából keletkező CH_3 csoportok dehidrogéneződnek a Mo_2C felületen CH_2 -vé, továbbá ezek kapcsolódási reakciója is végbemegy a Mo_2C -on [59].

Zaera és munkatársai $\text{Cu}(110)$ felületen vizsgálták a propil-jodid reakcióit [67] és 100 K-en molekuláris deszorpciót tapasztaltak. 110 K-en figyelték meg a C-I kötés szakadását és propil-csoportok létrejöttét olyan orientációban, amelyben a metil csoport a felülettől elhajlik. A propil-csoport további átalakulása, izotópos kísérletek szerint β -H eliminációval, 220-230 K-en propént és 315 K-en hidrogént eredményezett. Nagyobb propil-jodid expozícióknál a molekuláris deszorpció mellett hexán, propán és propén képződését is tapasztalták. $\text{Pt}(111)$ felületen szintén tanulmányozták 1-jód-propán és 2-jód-propán adszorpcióját, mely során a β -H elimináció és a hidrogénes reduktív elimináció versengését tapasztalták propén és propán keletkezésére nézve [68]. 1-propil köztitermékekből kétszer annyi gázfázisú propán, mint propén keletkezett és propilidin is maradt vissza a felületen. J. M. White az $\text{Ag}(111)$ felületen végzett kutatásában érdekes megfigyelést tapasztalt $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ adszorpcióját követően [69]. A C-I kötés szakadását követően nem észlelt további disszociációs reakciót a felületen, sőt ezzel ellentétben a felületen adszorbeált szénhidrogén fragmentek kapcsolódásából származó termék (n-hexán) volt megfigyelhető a deszorbeálódó gázok közt még szobahőmérséklet alatti hőmérsékleten, dehidrogéneződést nem tapasztaltak. Kutatócsoportunkban végzett hasonló mérésorozatunk eredményeként tiszta $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen azt találtuk, hogy a $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ disszociációja 140 K-en kezdődik C_3H_7 fragmentet és jódatomot képezve a felületen, a C-I kötés szakadása 260 K-ig befejeződik [61], majd a C_3H_7 fragmentek dehidrogéneződéséből propén, hidrogéneződési reakcióiból pedig propán keletkezett. Az adszorbeált alkil-csoportok közti kapcsolási reakciót a nyomnyi mennyiségben deszorbeálódó hexán és hexén is bizonyította.

2.6 A Kálium hatásának vizsgálata

Számításba véve, hogy az alkánok konverziójának iránya befolyásolható további promóterek alkalmazásával, hasznosnak tűnt kiterjeszteni a kutatásokat ilyen előzetesen a felületre adszorbeált additívok szénhidrogének reakcióira gyakorolt hatására is. Kutatásaink kiterjedtek a sokat tanulmányozott káliumhatásra, amely CH_3 fragmentek reakcióit jelentősen befolyásolta a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen [70]. A kálium nemcsak stabilizáló szerepével, de a felületi fragmentek reakcióképességének növelésével és a kapcsolási reakciók elősegítésével is hozzájárult a felületi reakciókhoz. Kutatócsoportunk egyéb molekulákkal kapcsolatban is foglalkozott a kálium hatásának vizsgálatával. CO adszorpcióját követően $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen a kálium stabilizációs hatása ugyancsak megfigyelhető volt, továbbá a C-O kötés gyengítésének köszönhetően mintegy háromszor nagyobb mértékű volt a disszociálódó és a magasabb (960 K) hőmérsékleten (rekombinációt követően) deszorbeálódó CO mennyisége, mint a káliummentes felületen [71]. A kálium deszorpciójára szintén hatással volt a felületen disszociált CO, az adszorbeált oxigén hatására a kálium is magasabb hőmérsékleten deszorbeálódott.

A kálium adatok $\sim 3,3$ eV-tal csökkentik a tiszta karbid-felület kilépési munkáját közel monoréteges borítottságnál [72]. A kálium kötése erősségét nagyban befolyásolja a borítottsága, 0,1 MR alatt $T_m=900$ K-es csúcsmaximummal deszorbeálódik a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről, monoréteg felett ez a hőmérséklet már csak 355 K. Kísérleteinkben ennek a multiréteges TPD csúcsnak a megjelenésével azonosítjuk a monoréteges borítottság kialakulását. A hivatkozott közleményben CO_2 adszorpciójára gyakorolt hatását is vizsgálták, a CO_2^- képződés egyértelműen bizonyítja a kálium elektrondonáló tulajdonságát, további reakciókban karbonát és $\text{CO}_{(a)}$ képződést figyeltek meg Pt fémekkel ellentétben már 100-120 K-en.

Jelen munkában a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre előzetesen adszorbeált kálium hatását mutatjuk be a $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ felületi viselkedésére, illetve a disszociációt követően létrejövő propil-fragmentek reakcióútvonalára.

3. A vizsgálati módszerek alapjai

3.1 Kisenergiájú ionszórési spektroszkópia (LEIS)

Tekintve, hogy a LEIS különlegesen felületérzékeny módszer, más felületanalitikai módszerekkel közösen alkalmazva hasznos információkat nyerhetünk a felület legfelső rétegeiben végbemenő történésekről. Kiváló alkalmazhatósága ellenére azonban még a felületkémikusok számára is kevésbé ismert módszerről van szó, mérési elvének alapjait ezért a többi alkalmazott spektroszkópiánál bővebben ismertetem.

A kisenergiájú ionszórési spektroszkópia (LEIS) általunk használt formájában 0,1-10 keV energiájú monoenergius nemesgázionokat bocsátunk az egykristály mintára, s a rugalmasan szóródott ionokat elektrosztatikus analizátorral detektáljuk. A módszer leírásához először az ütközési folyamat elméletét kell áttekintenünk [73,74].

Az ionszórás esetében az E_i energiájú ionnyaláb a biliárdgolyók ütközéséhez hasonló módon szóródik a minta atomjain, azzal a különbséggel, hogy itt eltérő tömegű „golyókról” van szó. A rugalmas ütközés jó közelítéssel írható le a klasszikus mechanika törvényeivel is.

A módszer analitikai alkalmazását az teszi lehetővé, hogy a távozó ion energiáját az impulzus- és energia-megmaradás törvényei határozzák meg és az így kilépő ion energiája jellemző a bombázott atom tömegére, amelyen szóródott (1. ábra):

$$K_m = \frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{\left(\sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \vartheta} \right) + M_1 \cos \vartheta}{M_2 + M_1} \right)^2 \quad (1)$$

ahol

K_m - kinematikai faktor

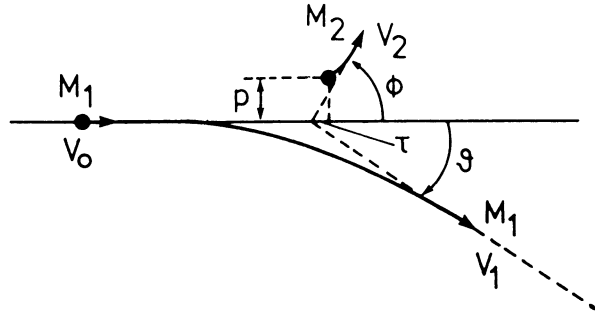
E_i - a beütköző ion energiája

E_f - a szórt ion energiája

M_1 - a beütköző ion atomtömege

M_2 - a szóró atom atomtömege

ϑ - a szórási szög, melyet az ionágyú és a detektor elhelyezkedése határoz meg.



1. ábra Az ionszórás geometriájának sematikus vázlata

Minél nagyobb tömegű atomokon szóródik az ionnyaláb, annál nagyobb energiánál találjuk a LEIS jelét. Két speciális szórási szögnél, $\vartheta = 90^\circ$ és $\vartheta = 180^\circ$ esetében, a következő egyszerűsített egyenleteket kapjuk :

$$\frac{E_f}{E_i} = \frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1}, \vartheta = 90^\circ \dots \dots \frac{E_f}{E_i} = \left(\frac{M_2 - M_1}{M_2 + M_1} \right)^2, \vartheta = 180^\circ \quad (2)$$

A számunkra legmegfelelőbb felületanalitikai információkat a mérési módszer beállításainak optimalizálásával kaphatjuk meg. A tömegszámok megkülönböztetése a $150-180^\circ$ közti szórási szögeknél a legoptimálisabb, ugyanakkor a szórási szög növelésével a szórási hatáskeresztmetszet csökken, aminek következtében a jelintenzitás is csökken. Az egyes paraméterek beállításánál tehát a jelintenzitás és az érzékenység szempontjából kompromisszumos beállításra kell törekedni. A felbontóképesség a használt analizátor függvénye is. He^+ szórás esetén, elegendően nagy szórási szögeknél, egészen a 40-es tömegszámokig, az egymástól akár csak egy tömegegységben különböző elemek is megkülönböztethetők. A felbontóképesség növelhető úgy is, hogy nagyobb tömegű nemesgázionokat alkalmazunk (Ne^+ , Ar^+). Ebben az esetben azonban a náluk alacsonyabb rendszámú elemek nem detektálhatók (csak nagyon kis szórási szög esetén) és nagyobb tömegűkből adódóan a felületet roncsolhatják. Itt jegyezzük meg, hogy a hidrogén szintén csak nagyon kicsi ($\sim 30^\circ$) szórási szögeknél, és He^+ -ionok alkalmazásával detektálható.

Az adott ϑ irányba szórt ionok áramerősségét sok tényező befolyásolja:

$$I(E_f, \vartheta) = \frac{d\sigma(E_i, \vartheta)}{d\Omega} I_0 N S P^+ T \Delta\Omega \quad (3)$$

ahol

$I(E_f, \vartheta)$ - a szórt ionok áramerőssége

$\frac{d\sigma(E_i, \vartheta)}{d\Omega}$ - differenciális szórási hatáskeresztmetszet

I_0 - a beütöző ionok áramerőssége

N - adott szórócentrum felületi sűrűsége

S - árnyékolási tényező

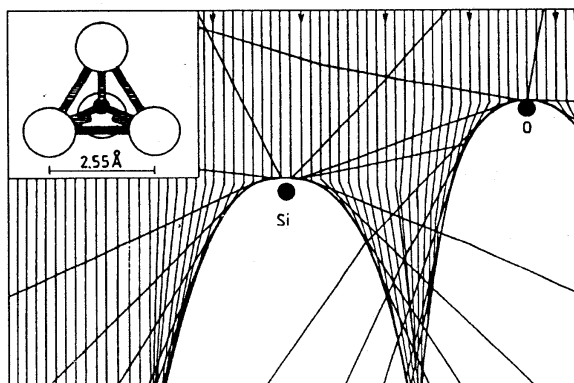
P^+ - ionhozam, annak a valószínűsége, hogy a szóródó ion nem semlegesítődik

T - detektor érzékenységi faktora

$\Delta\Omega$ - az észlelés térszöge.

A szórási hatáskeresztmetszetet befolyásolja az a tény, hogy a nyaláb ionjainak útját a Coulomb-féle taszítás mellett az elektronok árnyékoló hatása is alakítja.

A minta legfelső felületi rétegében minden egyes atom potenciális szórási centrum lehet. Az egyes szóró atomok mögött azonban olyan kúpszerű tartományok vannak, ahova az ionnyaláb nem jut el („árnyékolás”), ezek csökkenthetik a szomszéd centrumok hozzáférhetőségét a szóródó ionok számára (2. ábra). A felületi durvaság szintén csökkentheti az ionnyaláb számára elérhető szóró felület nagyságát.



2. ábra Az árnyékolás szemléltetése számított pályagörbék segítségével párhuzamos héliumionnyaláb SiO_2 felületen való szóródása esetén⁷⁵.

További, a szórt ionok számát befolyásoló tényező a semlegesítődés vagy más néven neutralizáció. A semlegesítődés folyamán egy a minta atomjainak vegyértékhéjáról származó elektron képes semlegesíteni a bombázó iont. Az elektron „átugorhat” az ion üres elektronállapotaira, ha annak elektronaffinitása nagyobb, mint az elektron kilépési munkája. A beeső ionok nagy része semlegesítődik a szilárd anyagban, például az első felületi réteg alá jutó He-ionok 99%-a semlegesítődik, így annak a valószínűsége, hogy a He^+ -ion áthatoljon a felületen és visszaütközzön a mélyebb rétegekből semlegesítődés nélkül, gyakorlatilag nulla. Innen származik a LEIS nagyfokú felületérzékenysége, azaz, hogy ebben a formájában a felület legfelső rétegéről szolgáltat információt. Bizonyos esetekben előfordulhat azonban, hogy a visszaverődő semlegesítődött ion a minta elhagyásakor ionizálódik, ilyenkor a LEIS spektrum a felület alatti rétegekről is tartalmaz információt. Amennyiben azonban a felületre vonatkozóan szerkezeti információk érdekelnek minket, akkor általában érdemesebb olyan ionokat alkalmazni (pl. alkáli fémek ionjait), amelyeknél a semlegesítődés valószínűsége kisebb. Ilyenkor a többszörösen szóródott ionok spektrumából kiszámíthatók: pl. rácsállandók a különböző felületi kristálytani irányokban.

A minta mélységi profilját kapjuk, ha a felső rétegeket valamilyen módszerrel (pl. Ar^+ -ionbombázással) fokozatosan eltávolítjuk, miközben a LEIS-sel az éppen felszínre került réteget vizsgáljuk. A mélységi analízis egy másik módja, hogy a LEIS-t kevésbé felületérzékeny módszerekkel (pl. AES, XPS) kombináljuk.

A fentiekből látszik, hogy a LEIS-jel intenzitása sok tényezőtől függ, így nem tűnik magától értetődőnek az, hogy belőle a felületi szórócentrumok számáról kvantitatív információk is nyerhetők. Elméleti szempontból főként a semlegesítődés folyamata nem teljesen tisztázott.

A bombázó ionok, esetünkben He^+ , semlegesítődésének folyamata többféle mechanizmus szerint is lejátszódhat. A folyamatok megértéséhez elsőként a semlegesítődést meghatározó néhány fogalmat kell megismernünk, úgymint az ionhozam (P^+) illetve a kilépési munka (ϕ), amelynek a nagysága, a szóró atomokban, befolyásolhatja a neutralizáció végbemenetelét.

Az ionhozamot erősen meghatározó tényező a beeső és távozó ionok sebessége. A (4) összefüggés leírja, hogy a beeső ionok sebességének növelésével annak a valószínűsége, hogy az ionok semlegesítődés nélkül hagyják el a felületet, közelít egyhez:

$$P^+ = \exp\{-v_c (1/v_0 + 1/v_1)\} \quad (4)$$

ahol v_c az úgynevezett karakterisztikus sebesség.

A szilárd anyag (szóró rendszer) hozzájárulását meghatározó tényező a kilépési munka, mely a Fermi szintnek a vákuum szinttől való távolságával írható le:

$$\varphi = E_v - E_f \quad (5)$$

ahol

E_v – vákuum energiaszintje

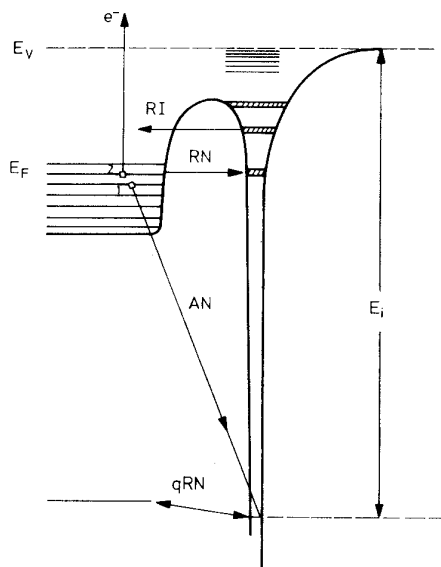
E_f – Fermi energiaszint.

A semlegesítődés többféle mechanizmusának létrejöttét a szóró rendszerek elektronszerkezetének különbsége adja.

A leggyakoribb mechanizmus az Auger semlegesítődés (AN) (3. ábra), amikor a szóró atom Fermi szintjéről egy elektron a szórt ion belső 1s pályájára ugrik és a felszabaduló energia egy másik elektron kilökődésére fordítódik. A szórt ion ionizációs energiája a szóró atom kilépési munkájának több mint kétszerese ebben az esetben. Ez az Auger folyamat majd minden ionszórási folyamat kísérője.

Abban az esetben, ha a szóró atomok kilépési munkája kicsi, a Fermi-szinten lévő elektronállapotok és a szórt ion közel azonos energiájú gerjesztett állapotai közt rezonanciaszerű elektronátmenetek mehetnek végbe mindkét irányban, ekkor rezonancia-semlegesítődésről (RN) illetve rezonancia ionizációról (RI) beszélünk.

A semlegesítődés egy másik formája a kvázi rezonancia-neutralizáció (qRN), mely akkor alakulhat ki, ha a felületi atomok egy belső energiaszintjének és a szórt ionok alap 1s energiaszintjének különbsége 5 eV-on belül van. Ha az ionhozamot az ionsebességek függvényében ábrázoljuk, kvázi rezonancia-semlegesítődés esetén gyakran oszcilláló görbét kapunk. Az ionszórási folyamatot mindhárom semlegesítődési mechanizmus kísérheti.



3. ábra Lehetséges elektronátmenetek a becsapódó ion és a felületi atom ütközésekor.

A szakirodalom tanúsága szerint általában a semlegesítődés folyamatát nem befolyásolja jelentősen az egyes szóró centrumok közvetlen kémiai környezete. Ezekben az esetekben a LEIS jel nagyságából a felületi borítottság is egyszerűen számítható. Az irodalomban két módszer ismert annak eldöntésére, hogy a fenti feltétel teljesül-e. Brongersma és társai [76] azt vizsgálták, hogy a LEIS jelintenzitások arányából számított felületi összetétel függ-e a primer energiától különböző Ni-tartalmú mintákban. Abból indultak ki, hogy ha a semlegesítődés valószínűsége függ attól, hogy a Ni-atom milyen kémiai környezetben van, akkor e függés mértéke valószínűleg változik a primer energia változtatásával is. Mivel ilyen változást nem tapasztaltak, arra a következtetésre jutottak, hogy a Ni LEIS jel ezeknél a mintáknál egyenesen arányos a Ni felületi koncentrációjával.

A másik módszer [77] – amelyet munkánk során mi is alkalmaztunk – abból indul ki, hogy amennyiben egy adott felületi atom jelenléte nem befolyásolja a semlegesítődés valószínűségét egy másik típusú szomszédos felületi atomon történő szóródás esetén, és ez fordítva is igaz, akkor a felületi koncentráció változtatásakor a két elem LEIS-jelét egy koordináta-rendszer vízszintes, ill. függőleges tengelyén ábrázolva egy egyenest kell kapnunk. (Feltéve, hogy a felületi koncentráció változtatásakor az árnyékolási tényező nem változik pl. az adszorpciós geometria változása miatt. Ha változik, akkor pl. egy törés lehet az egyenesben, így a

módszerünk geometriai információt is szolgáltathat.). A gondolatmenetet megfordítva: ha a LEIS-jelek nagyságának egymástól való függése lineáris, akkor feltételezhetjük, hogy azok arányosak a tényleges felületi koncentrációval.

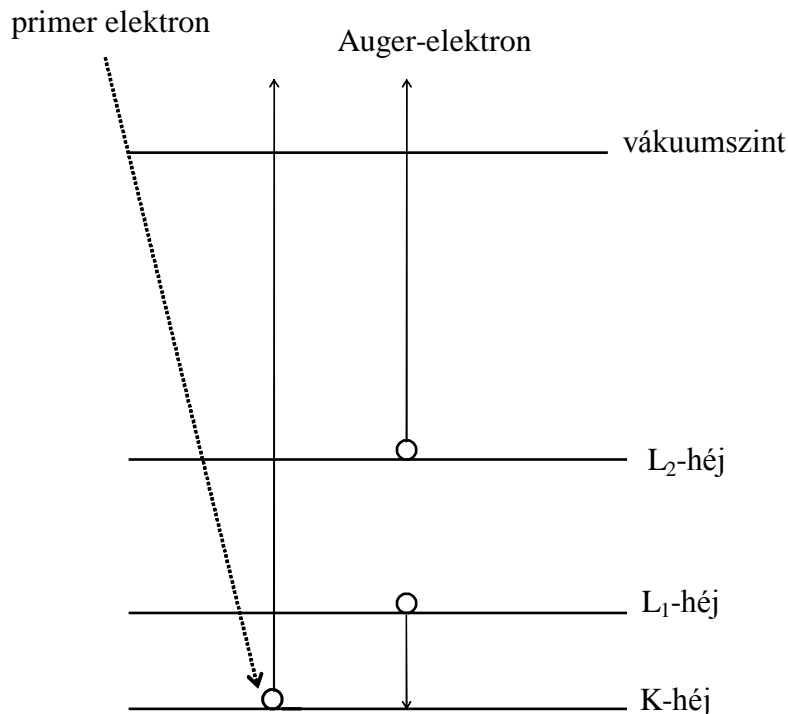
A fenti ellenőrzési módszerekhez elegendő csupán a LEIS, azonban gyakran nagy segítség, ha azt valamilyen egyéb, kvantitatív adatokat szolgáltató módszerrel is tudjuk kombinálni (pl. XPS vagy TPD).

3.2 Auger-elektron spektroszkópia (AES)

Az elektron-spektroszkópiában külső elektronforrásból származó elektronok és a felület kölcsönhatását vizsgáljuk. Rugalmatlan visszaszórás esetén a primer elektronok energiájuk egy részét leadják, így a belépő elektronok energiájánál kisebb energiával távoznak a felülettől. Az energiaátadás egy sajátos módját használjuk ki az Auger-spektroszkópiában (AES). Az elektron-, vagy röntgen-gerjesztés hatására az atom egy belső elektronhéjáról (pl. K) kilökődik egy elektron. Az így képződött lyukat egy magasabb energiaszinten (pl. L) lévő elektron betölti, majd a felszabaduló energiát az L-héj egy másik elektronja veszi fel, és a gerjesztéstől független, az atomra jellemző energiával távozik (4. ábra). Ennek az ún. Auger-elektronnak az energiája a következő [78]:

$$E_{\text{Auger}} = E_K - E_{L1} - E_{L2} \quad (6)$$

ahol L_1 , L_2 az L héjban lévő különböző állapotokat jelöli. A módszer a belső héjakra jellemző adatokat szolgáltat, így molekuláris állapotok azonosítására közvetlenül nem alkalmas. A spektrumok azonban felvilágosítást adnak a kémiai környezetről is, mivel a kémiai kötés kialakulásakor a vegyértékelektronok állapotán kívül a mélyebben fekvő nívók állapota is változik. Ez az eltolódás a csúcsok felhasadásában jelentkezik (Auger-finomszerkezet). Nagy előnye más módszerekkel (pl. XPS) szemben érzékenysége (1% felületi szennyezés is kimutatható). A gerjesztő 3-5 keV energiájú elektronok csupán 2-3 atomnyi mélységbe hatolnak be, így ténylegesen csak a felületi néhány rétegről kapunk információt.



4. ábra Auger-jelenség

Az AES alkalmas felületi koncentráció követésére is. A felületi koncentráció arányos a derivált üzemmódban felvett spektrum "peak to peak" távolságával. Ha a vizsgált csúcs nagyságát a főcsúcséhoz viszonyítjuk, akkor a készülék paramétereitől független értéket kapunk. Ezt az arányt nevezzük Auger-rátának [78].

3.3 Röntgen-fotoelektronspektroszkópia (XPS)

A fotoelektron -spektroszkópiát a nm nagyságrendtartományban használhatjuk mélységi analízisre, mintegy 5 nm-ig, ezért a módszer kiválóan alkalmas adszorpciós jelenségek vizsgálatára. Az XPS a kötésről, a kémiai szerkezetről is ad információt a különböző mélységi rétegekben. A röntgen fotoelektron -spektroszkópiában a röntgensugár létrehozása általában Mg és/vagy Al anóddal történik.

A módszer lényege a röntgensugárzás által az anyagból kiváltott belső elektronok energia szerinti analízise. A reakció energiaegyenlete:

$$h\nu = E^{Köt} + E^{Kin} \quad (7)$$

ahol $E^{\text{Köt}}$ a kötési energia, E^{Kin} a kiváltott elektron kinetikus energiája. Az energiaegyenlet alkalmas arra, hogy mérési adatok alapján meghatározzuk az elektron kötési energiáját egy atomban vagy molekulában.

A fotoelektron-spektrumot úgy vesszük fel, hogy mérjük az intenzitást (beütésszámot) a kötési energia (eV) függvényében. Mivel a különböző elemek különböző pályáin levő elektronok kötési energiája más és más, ezért a spektrumban található csúcsok kötési energia értékei alapján meg tudjuk határozni, milyen elem található a mintában. Az elem azonosítását nemcsak egy csúcs alapján végezzük. Az áttekintő spektrum fő jellegzetessége, hogy a lépcsőzetesen emelkedő háttérre ülnek rá a csúcsok. Az XPS-kézikönyv (Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, Pelkin-Elmer Corporation) illetve a különböző számítógépes adatbázisok segítségével a megjelenő csúcsok azonosíthatók. Ha a csúcsokhoz tartozó kötési energia és a –multiplett felhasadás miatt– a dublett két csúcsa közti távolság megegyezik az irodalmi értékkel, teljes pontossággal elvégezhető az elemek azonosítása.

A kötési energia adott elem adott elektronpályája esetében függ az oxidációs állapottól is. Az esetek túlnyomó többségében a nagyobb pozitív töltésű ionhoz nagyobb kötési energia tartozik. A kötési energia nem egy jól meghatározott, állandó érték, hanem kissé a kémiai környezet is befolyásolja. Az XPS -re épülő kvalitatív analízis alapja a kémiai eltolódások megállapítása. A kémiai eltolódás definíciója a molekuláris kötélekben észlelt belső ionizációs energia és az atom belső ionizációs energiájának (valamilyen referenciaállapotban, mely általában az elemi állapot a molekuláéval azonos halmazállapotban.) a különbsége ($E_m^I - E_a^I$) [79].

3.4 Hőmérséklet-programozott deszorpciós spektroszkópia (TPD)

A hőmérséklet emelésével az adszorbeált komplex energiája elérheti a deszorpció aktiválási energiáját, és az aktivált állapoton túljutott részecskék kilépnek a gáztérbe. A gáztérbe kijutott részecskéket tömegspektrométerrel vizsgálva információt kaphatunk a felületet borító anyagok minőségéről, mennyiségéről és a deszorpció kinetikájáról. A hőmérséklet programozott deszorpciós spektrumot (TPD, TDS) akkor kapjuk, ha az egyes m/e (atomi tömegegység) értékeket a hőmérséklet függvényében ábrázoljuk.

A hőmérsékletet az idő függvényében lineárisan emeljük [74]:

$$T = T_0 + \beta * t \quad (8)$$

ahol a T_0 a kezdeti hőmérséklet és a β a felfűtés sebessége.

A deszorpció alapegyenlet szerint az egységnyi idő alatt bekövetkező részecskeszámváltozás az egységnyi felületen adszorbeált részecske koncentrációjának (N) és a hőmérsékletnek a függvénye. Az Arrhenius egyenlet formájában felírva:

$$R_d = k_m * N_m = k_m^0 * N_m * \exp(-E_a / RT) \quad (9)$$

ahol k_m a sebességi állandó, m a deszorpció formális rendje, k_m^0 a preexponenciális tényező, E_a a deszorpció aktiválási energiája.

3.5 Nagy felbontású elektron energiavesztési spektroszkópia (HREELS)

A HREELS a kisenergiájú elektronok monokromatikus nyalábja és a felület közt létrejövő kölcsönhatáson alapul. A primer elektronnyalábot egy kisenergiájú elektronágyú biztosítja, a kilépő elektronok energiája 1-10 eV. Ezek az elektronok egy monokromátoron keresztül jutnak el a mintához, ahol a vibrációs gerjesztés megtörténik, majd a felületről visszaverődő, energiavesztéseget szenvedett elektronokat egy, a monokromátorhoz hasonló felépítésű elektron energia-analizátorral detektáljuk. A gerjesztés természetesen nem kizárólag a szubsztrátot érinti, hanem a felületén megkötődött adszorbeált molekulák gerjesztési nívói is részt vesznek a folyamatban. Ez teszi lehetővé azt, hogy a módszer az adszorbeált részecskék tanulmányozására is alkalmas legyen.

A HREELS módszer információt nyújt az adszorbeált molekulák rezgési átmenetéről, nagy előnye, hogy az összes rezgési mód (infravörös valamint Raman-aktív és optikailag inaktív módok) megfigyelhető a spektrumban.

A kis energiájú elektronok felületi szóródását három fő mechanizmus írhatja le: dipólusos, ütközéses és rezonanciaszóródás. Az, hogy mikor melyik kölcsönhatási forma kerül előtérbe, az elektronok primer energiájától és a mérés geometriájától függ.

A *dipól szóródási* folyamat esetében, a primer elektronok hosszú távú Coulomb erőn keresztül kölcsönhatnak a felületen lévő dipólusokkal (pl.: molekuláris rezgés). A fém (vagy fémes, mint a karbid) szubsztrát esetén csak azok a normál módusok gerjesztődnek ezzel a

mechanizmussal, amelyeknél a normál rezgés során van felületre merőleges dipólusmomentum változás (ugyanaz a kiválasztási szabály érvényes, mint az infravörös spektroszkópiában). Az elektron által keltett térerősségnek ugyanis csak a felületre merőleges összetevője marad meg (tükörtlöltés miatt), továbbá a felületen adszorbeálódott dipólus szintén tükörtlöltéseket kelt a felületben, így az eredő dipólusmomentum a felületre merőleges lesz, a párhuzamos komponens eltűnik. A Coulomb potenciál hosszú távú jellege miatt, a próbaelektronok leginkább a nagy hullámhosszúságú kvantumokkal lépnek kölcsönhatásba. A gerjesztést csak kis momentumátadás kíséri, melynek következtében az elektronok haladási iránya csak kissé változik meg, azaz a szórási szög kicsi. Emiatt csak a spekuláris irányban és az azt körülvevő szűk térszögben adnakszámottevő intenzitást. Így várhatóan a dipól-aktív módusok határozzák meg az energiaveszteségi spektrum felvételét a szóródási geometriában. A dipólus szóródás hatáskeresztmetszete növekszik a csökkenő primer energia függvényében.

Az *ütközéssel szóródás* (impact scattering) mechanizmusában a primer elektronok rugalmatlanul szóródnak a minta felületén kötött atomokon vagy molekulákon. Ezek a rövid távú kölcsönhatások nagy momentum-átmenetekkel járnak. A visszaverődött elektronok így széles térszög-tartományban oszlanak el, a hatáskeresztmetszet növekszik a primer energiával. Kiválasztási szabályok vannak, de majdnem minden vibrációs gerjesztés megengedett ennél a mechanizmusnál. Következésképpen, a HREELS módszer az infravörös spektroszkópia kiegészítő technikája lehet. Az ütközéssel szóródás rendkívül felületérzékeny, hiszen az elektronok mintában megtett szabad úthossza határozza meg a vizsgálható felületi réteg vastagságát.

A felületi atomok és molekulák üres pályáin csapdába esett primer elektronok eredményezik a *rezonanciaszóródást*. Ez a rövid távú ütközéssel kölcsönhatás, akkor keletkezik, ha a beeső elektron energiája megegyezik a szilárd felület betöltetlen szintjének energiájával. A kapott, negatívan töltött gerjesztett állapot az atomra jellemzően elég rövid élettartamú (10^{-10} –től 10^{-15} s –ig) és a lecsengési folyamat vibrációs gerjesztett végállapothoz vezethet.

Ezen kölcsönhatási mechanizmusok mindegyike a felületre jellemző tulajdonságokról ad információt. A szóródott elektronok intenzitásának szögfüggő analízise (elvileg) lehetővé teszi a dipólus kölcsönhatásban résztvevő elektronok azonosítását.

Rugalmasan szóródott elektronok a felületen végbemenő Bragg-diffrakció révén keletkeznek (kis energiájú elektron diffrakcióval (LEED) észlelhető), ha a vizsgált minta

kristályos szerkezetű, illetve szórt intenzitás-eloszlás tapasztalható, amikor rendezetlen a felület szerkezete. Ebben az esetben a rugalmasan szóródott elektronok egy széles szög-tartományon belül izotrópikusan szóródnak, így a HREELS technika érzéketlen lesz ebben a szóródási geometriában [80].

A HREELS legfontosabb előnye [81] más vibrációs módszerekhez képest az, hogy a spektrumtartománya széles ($5000\text{--}20\text{ cm}^{-1}$), ugyanis a hagyományos IR spektrométerekkel ellentétben nem elektromágneses sugárzást használ, és ebből kifolyólag a spektrumtartományt szűkítő optikai elemek használata sem szükséges. Hátránya, hogy csak nagyvákuum körülmények közt alkalmazható módszer, valamint felbontóképessége $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$, gyengébb a szokásos FT-IR módszerhez képest.

3.6 Kísérleti körülmények

A kísérleteket saválló, rozsdamentes acélból készült ultravákuum kamrában (UHV) végeztük. Az alacsonyomás $5\cdot 10^{-10}$ mbar volt, amit turbomolekuláris és rotációs szivattyúkkal állítottunk elő. A kamrához csatlakozott az adszorbeálendő anyagok bevezetésére szolgáló elővákuumtér, amely egy kapillárison keresztül állt kapcsolatban az ultravákuum kamrával. Az oxidációhoz használt O_2 99,995 tisztaságú Linde termék volt. Az adszorbeált etanol és szénhidrogén halogenidek a Fluka min. 99%-os tisztaságú termékei voltak, amelyeket minden esetben többszöri desztillációval tisztítottunk és gázmentesítettünk a kísérletekben való felhasználásuk előtt. Káliumpárologtatásra a mintától 3 cm-re elhelyezett kereskedelmi forgalomban kapható SAES getter forrást alkalmaztunk. Monoréteges kálium borítottságot ($\theta_K=1$ MR) az M(39) TPD spektrumában a második réteg deszorpciójának megjelenésével definiáltuk ($T_p=350\text{K}$).

A minta egy kb. 10 mm átmérőjű Mo(100) egykristály, a Materials Research Corporation terméke, 99,99% tisztasággal. A minta fűtése az egykristály-lap széléhez ponthegeztéssel rögzített tantál-szálon átfolyó árammal történt. A magasabb hőmérséklet biztosításához a minta mögé helyezett izzószál (W) hősugárzás útján terjedő fűtőhatását szintén kihasználtuk. Ezzel a módszerrel sikerült 1300 K feletti hőmérsékletet elérnünk. A hűtést a minta fölött elhelyezett cseppfolyós nitrogénnel kapcsolatban álló réztömbbel értük el, amely egy Ta lemezen keresztül volt összeköttetésben a mintával. A hőmérsékletmérés kromel-alumel termoelemmel történt, amelyet ponthegeztéssel rögzítettünk a minta széléhez. A mintát a mintatartóval együtt a tér

három irányába elmozdítható, valamint a függőleges tengely körül elforgatható manipulátoron helyeztük el. A mintatartó segítségével a mintát a szögfüggő mérésekhez dönteni lehetett, de az anód és az analizátor rögzített helyzetű volt. A fotoelektronok detektálási szögét a felület síkjához képest mértük.

A Mo(100) felületről az egyes szennyező elemek eltávolítását különböző tisztítási eljárások teszik lehetővé. Elsőként az argon-ionbombázást kell megemlítenünk, amelyhez $6 \cdot 10^{-6}$ mbar Ar-gázt engedtünk a kamrába, majd a bombázást 2 keV energiájú Ar^+ -ionokkal végeztük. A több órás folyamat közben a mintát többször felfűtöttük 1200 K-re. A használt Ar-ion ágyú hátránya azonban, hogy szén juttat a felületre. A szén a hőmérséklet emelésének hatására beleoldódik a tömbi fázisba. Oxigénadszorpcióval, valamint a felület 1000 K fölé fűtésével a szén eloxidálódik, és a gáztérbe távozik. Az oxidációhoz $2 \cdot 10^{-8}$ mbar oxigént vezettünk a kamrába és a minta hőmérsékletét 1370 K-re emeltük. Az oxigén leszívása után az egykristályt 1500 K fölé fűtöttük az adszorbeált oxigén eltávolítása érdekében. A felület tisztaságát Auger spektroszkópiával ellenőriztük.

A Mo(100) felület karbidizálását (Schöberl módszere alapján [12]) ismétlődő 900 K-es C_2H_4 adszorpcióval (50 L) végeztük, minden adszorpciós ciklust 1265 K-es felfűtés követett. A karbidizálási lépéseket egészen addig ismételtük, míg LEIS, AES és XPS módszerek alapján a széntartalom telítést nem ért el. A kialakult Mo-C réteg karbid jellegét a grafitos és amorf lerakódással szemben, az Auger karakterisztikus hármas AES C KLL csúcs szerkezet megléte jelezte 255.6, 262.1 és 272.7 eV-nál. XPS mérések esetében a 227.5 – 228.2 eV és 230.7–231.05 eV-nál megjelenő Mo($3d_{5/2}$) és Mo($3d_{3/2}$) sávok, továbbá a 283.0 eV-os C(1s) csúcs jelzi a Mo_2C létrejöttét.

Méréseinket három különálló UHV kamrában hajtottuk végre. A Mo(100) kristály oxidációs és karbidizációs reakcióit egy LEIS, XPS, AES és MS módszerekkel felszerelt kamrában vizsgáltuk. LEIS méréseinknél a szórási szög a vákuumkamra geometriája miatt 95° , a beesési szög pedig – ahol mást nem mondunk - 50° volt, a felület normálisától mérve. A Specs IQE 12/38 típusú ionágyú segítségével 800 eV energiájú He^+ -ionokkal bombáztuk a mintát, a szórt ionokat pedig Leybold-Hereaus LHS-10 típusú, 100 mm-es munkasugarú elektrosztatikus félgömbanalizátorral detektáltuk. Ezt az analizátort használtuk a karbidizálási és oxidációs reakciók vizsgálatakor Auger és XPS mérésekhez, csupán a detektálni kívánt részecskék töltését figyelembevéve kellett a beállításokat módosítanunk. Auger elektron forrásként „Vacuum

Generators” elektronágyút használtunk 2.5 keV energiával és 5 V-os modulációval. XPS mérésekhez Al K α röntgen anódot alkalmaztunk. A minta döntésével a fotoelektronok detektálási szögét (ezt a továbbiakban θ -val jelöljük és a felület síkjától mérjük) változtatni tudtuk. Így az XPS módszer információs mélységét is módosíthattuk, mely a detektálási szög szinuszával arányos. A szögfüggő mérések során a röntgenforrás és az analizátor fix helyzetű volt.

A másik jól felszerelt vákuum berendezés segítségével végeztük el a Mo₂C/Mo(100) felületen végzett adszorpciós reakciók vizsgálatát. A HREEL spektrométer (LK ELS3000) a kamra alsó részében foglal helyet és a szokásos felbontása 20-40 cm⁻¹. TPD méréseinkhez és a használt gázok tisztaságának ellenőrzésére a készülék Balzers QMS200 tömegspektrométerrel is fel volt szerelve. Visszacsatolásos rendszerben 5 K/s-os lineáris felfűtési sebességet alkalmaztunk a hőmérséklet programozott deszorpciós spektrumok felvételéhez. Az UV bevilágításos kísérletekhez egy jól fókuszált 700W-os Hg lámpát használtunk. Az alkalmazott expozíciós idők alatt a minta az általunk 60W-on működtetett lámpa előtt helyezkedett el. A rendszert a kísérlethez nem kellett megbontani, hiszen a minta mintatartó segítségével az erre a célra kialakított bevilágító ablak elé volt forgatható.

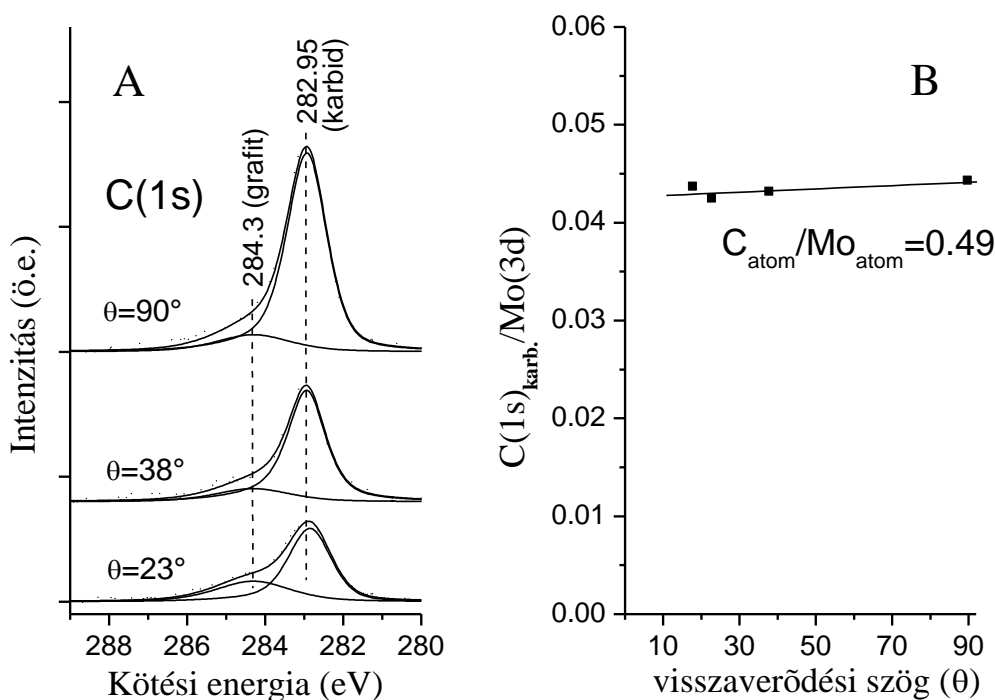
A szénhidrogén-halogenidek adszorpcióját követő XPS méréseket Kratos XSAM 800 berendezéssel végeztük el, mely MgK α primer sugárforrással volt felszerelve (14 kV, 10 mA).

4. Mo₂C/Mo(100) felület kölcsönhatása oxigénnel; LEIS, AES, XPS kísérletek

4.1 A karbid réteg jellemzése

Az 5A. ábrán a karbidizált felület XPS C(1s) csúcsai láthatóak különböző detektálási szögeknél. Normál mérési geometriánál (90°) a szén C(1s) csúcs a karbidokra jellemző értéknél, 282.95 eV-nál volt található. A széncsúcs kis asszimetriát mutat a magasabb kötési energiák felé, amely 23°-os detektálásnál vállá szélesedik ki, jelezvén, hogy grafitos szén is található kis mennyiségben a felületen. Alacsony szögeknél a széncsúcs maximumának kismértékű (~0.1 eV), de jól reprodukálható eltolódása tapasztalható az alacsonyabb kötési energiák felé, ez a shift még jobban észrevehető, ha dekonvolúciós módszerrel a grafitra jellemző vállat elkülönítjük. Kisebb szögek esetén a csúcs eltolódásán felül annak kismértékű kiszélesedése is megfigyelhető (félértékszélesség: 90°-nál 1.2 eV, 23°-nál 1.3 eV). Ezek a változások a legfelső szén réteg némileg más szerkezetére utalnak. Mindeközben a Mo(3d) dupla csúcsában nem tapasztaltunk változásokat (vagy azok a detektálási határ alatt voltak).

Az 5B. ábrán a Mo(3d) és C(1s) csúcsok területeinek aránya a detektálási szög függvényében követhető nyomon. Láthatóan nem függ a csúcsok alapterületének aránya a detektálási szögtől, a szén egyenletesen oszlik el (koncentráció-gradiens nélkül) az egykristály azon részeiben, amely az XPS információs mélységébe esik, ez kb. 5.7 nm-t jelent normál (90°) emissziónál. A széneloszlás homogenitását feltételezve a C/Mo atomi arány a Scofield féle fotoelektromos hatáskeresztmetszetek [82] alapján 0.49-nek adódott, ami megfelel a Mo₂C sztöchiometriának. Az XPS információs mélysége csak kissé különbözik a C(1s) és Mo(3d) fotoelektronokra, kinetikus energiájuk ugyanis közel esik egymáshoz (1203 és 1258 eV). A C/Mo arányt azonban korrigáltuk erre a kis különbségre is a Gries egyenlet [83] alapján kalkulált rugalmatlan szabad úthossz értékek figyelembevételével. A Gries módszer alapján 1200 eV-nál számított adatok Mo fém egykristály esetén (1,91 nm) jó összhangban vannak a Tanuma és társai által leírtakkal (1,89 nm). Az információs mélység kiszámításához a



5. ábra (A) Különböző detektálási szögek θ a karbid felületről felvett XPS C(1s) görbéi. (B) A karbidos C(1s) csúcs és a Mo(3d) dublett területeinek aránya a θ függvényében.

Gries egyenletet használtuk úgyszintén. A kapott érték ugyancsak nagyon hasonló a fém egykristályból képzett Mo_2C (1.91 nm) vagy MoO_2 (2.08 nm) adataihoz. A karbidban az információs mélység a szabad úthossz háromszorosának vettük.

Figyelembevétel, hogy az XPS több rétegről nyújt összesített információkat, nem lehet kizárni, hogy a C/Mo atomarány a legfelső karbid rétegben némileg eltér.

4.2 Az oxigénnel kölcsönhatásban lévő felület jellemzése

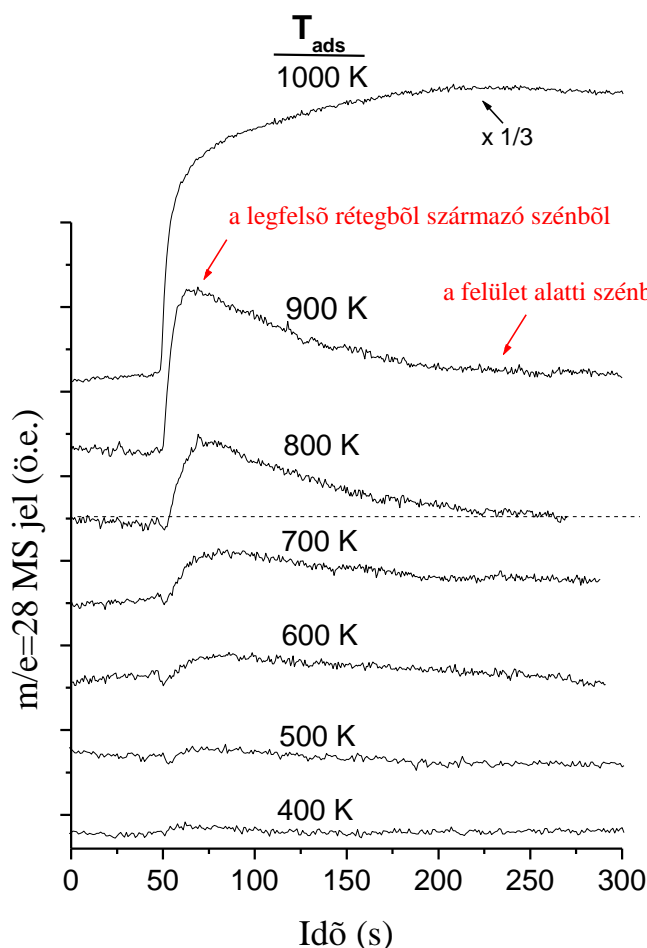
4.2.1 A karbid oxigénnel való reakciójának gázfázisú termékei

Elsőként a szén oxigénnel történő eltávolítását tanulmányoztuk, különös figyelmet fordítva a keletkező termékek nyomonkövetésére. A várható termékmolekulák jellemző tömegszámaira $\{m/e=28 \text{ (CO)} \text{ és } 44 \text{ (CO}_2)\}$ állítottuk be a tömegspektrométert és az oxigén adszorpciója közben, a megadott hőmérsékleteken az idő függvényében követtük az MS jelek

változásait (10. ábra). Az előbbi vizsgálatok részletesebb kísérleti leírását nem hagyhatjuk figyelmen kívül, tekintve, hogy ebben a kísérletben nem a szokványos TPD módszert alkalmaztunk. Egy kapillárison keresztül folyamatosan oxigént engedtünk az UHV kamrába (ezt azonosíthatjuk a nulladik másodpercként). A mintát 50 s időintervallum után a kapilláris elé pozicionáltuk (a tömegspektrométer így nem volt “line of sight” elrendezésben) és ott tartottuk a kísérlet végéig. A módszert Fukui és tsi. munkája [84] alapján választottuk, miszerint O_2 kemisorpciójakor naszcensz oxigén keletkezik a $Mo_2C(0001)$ felületen, ami reakcióba léphet a felületi szénnel, még akár szobahőmérsékleten is. A mintát távol tartva a kapilláristól, ellenőrző (vak) kísérleteket is végeztünk az oxigén beömlésének idején, hogy korrigálhassunk a mintatartó melegedése következtében keletkező, illetve a kamra felületéről a parciális oxigénnyomás növekedése miatt deszorbeálódó CO hozzájárulásával. Az ábrán látható görbék esetében a “háttérrel” való korrekciót elvégeztük, továbbá 300 s-nál nagyobb kísérleti időket nem alkalmaztunk a mintatartóról magas hőmérsékleten tapasztalt megnövekedett CO deszorpció miatt. Az így végzett 300 s-os kísérlet során elért oxigén expozíció kb. 20 L-nak felel meg.

Egyik adszorpciós hőmérséklet esetében sem figyeltünk meg változást a $m/e=44$ tömegszámnál, így a $m/e=28$ -nál tapasztalt változás minden bizonnyal a CO formáció deszorpciójához rendelhető. A legalacsonyabb hőmérséklet 500 K volt, amelynél egy kicsi, de jól reprodukálható jel (6. ábra) a CO formához rendelhetően egyértelműen megfigyelhető. Egy kisebb csúcs nőtt már 400 K-es adszorpciós hőmérsékletnél is, de nem zárható ki, hogy egy kis mennyiségű, a háttérből a felületre adszorbeálódott molekuláris CO deszorbeálódik az oxigén adagolás hatására. Az általunk vizsgált felületen a molekuláris CO nem stabilis 450 K alatt.

Sokkal jelentősebb CO képződés figyelhető meg magasabb hőmérsékleteken. 800 K-es adszorpciós hőmérsékletig a $m/e=28$ jel maximumot ér el az idő függvényében, majd visszacsökken az eredeti értékére a kísérlet végére. Más jelenség tapasztalható azonban $T_{ads} \geq 900$ K esetében, ahol a CO jel magasabb szinten stabilizálódik 300 s elteltével és nem figyelhető meg a jel csökkenése, ahogy az alacsonyabb hőmérsékleten jellemző volt. A megfigyelés azt sugallja, hogy a CO kétféle mechanizmus alapján is keletkezik, amelyből az egyik csak magasabb hőmérsékleteken figyelhető meg. A feltevésünk erősítéséhez az Auger eredmények is alapot szolgáltatnak, amelyek szerint 800 K-en a C/Mo relatív intenzitás ~40 %-al csökkent a 20 L-os O_2 expozíció hatására, köszönhetően a nagy mennyiségű felületi szén fogyásának.



6. ábra Az $m/e=28$ MS jel alakulása a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre történő oxigén expozíció idejének függvényében (izoterm körülmények közt). Az oxigén adszorpció 50 s-nál kezdődik, 300 s~20 L O_2 .

Az 1000 K-es adszorpciónál megfigyelt $m/e=28$ görbe alatti terület mintegy 28-szor nagyobb volt, mint a 800 K-en felvett spektrum integrált területe. Ez a mennyiség több monoréteg szénnek felel meg, ami csak a felület alatti rétegekben található (subsurface) széntartalékok felhasználásával lehetséges.

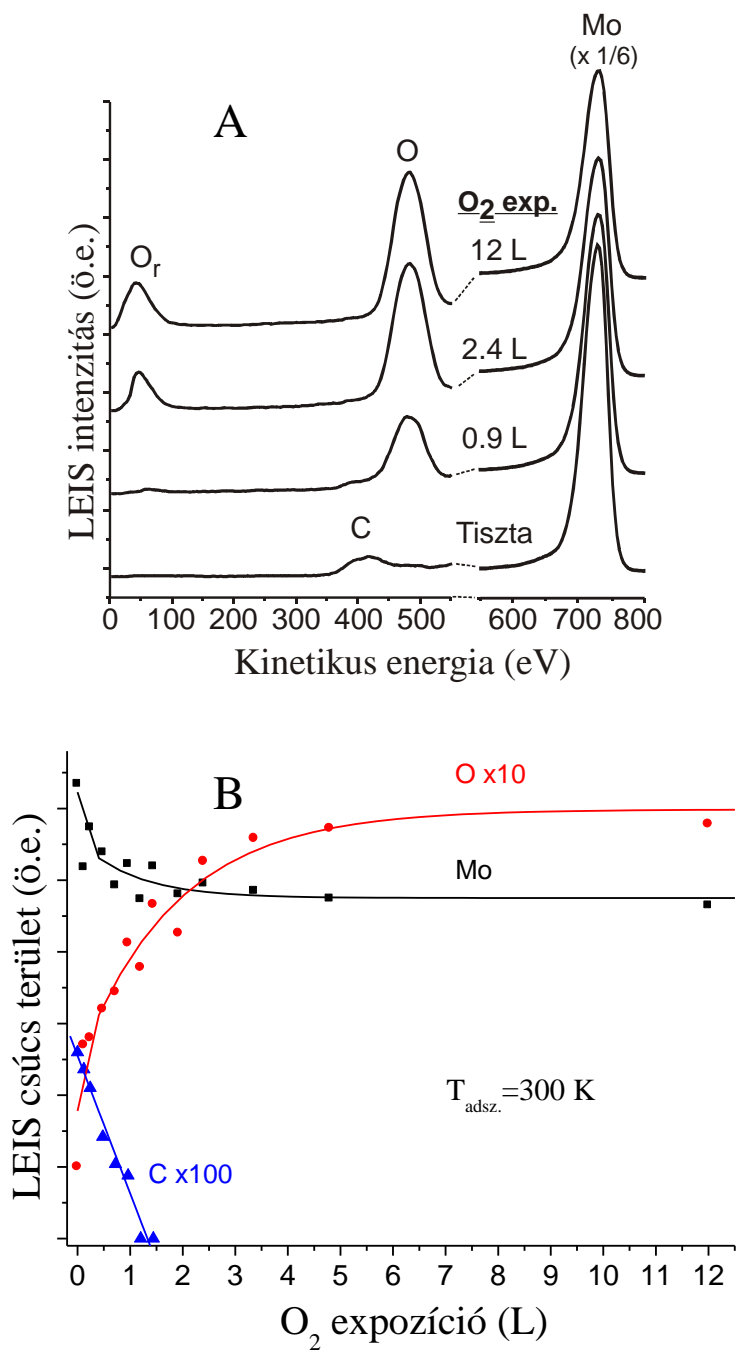
Nagy biztonsággal állíthatjuk tehát, hogy 900 K-tól a görbe alakjában tapasztalható telítődés a subsurface szén oxigénnel való reakciójából származó CO-hoz rendelhető, míg az alacsonyabb hőmérsékleteken domináns maximum görbe a legfelső réteg szén és oxigén

reakciójából származó szén-monoxidhoz köthető. A felület alatti szén és az adszorbeált oxigén reakciója a legfelső rétegben megy végbe, a szén felületre történő migrációjával.

4.2.2 A karbid réteg oxidációja különböző hőmérsékleteken

A hőmérséklet hatásának tanulmányozását a szobahőmérsékleten végzett kísérletekkel kezdtük, mikoris növekvő oxigén expozíció mellett ionszórási spektrumokat vettünk fel. A kapott eredmények a 7.A ábrán láthatóak. Azon túl, hogy a felületi atomokon szóródott He^+ ionokat detektáljuk, az úgynevezett visszalökődésből származó csúcsokat is megfigyelhetjük (r alsó index jelzéssel). Jól látható, hogy az O_2 adszorpció az oxigén csúcs (484 eV) fokozatos növekedésével járt, mialatt a Mo csúcs (729 eV) mérsékelte, illetve a szén csúcs (411 eV) gyors csökkenése volt tapasztalható. Nagyobb oxigén expozícióknál azonban egy új csúcs is megjelent 44 eV-nál, mely korábban egyáltalán nem volt jelen a tiszta karbidfelületről felvett spektrumokon. A megfigyelt kis intenzitású csúcs ennél fogva a He^+ ionok által többszöri szóródási folyamatban lelökött oxigénhez rendelhető. A LEIS csúcs területeiben a 300 K-es adszorpció során tapasztalt változások a 7B. ábrán követhetőek nyomon. Ugyancsak érdekes megfigyelés a szén LEIS intenzitásában kialakult drámai csökkenés szobahőmérsékletű oxigénadszorpciót követően (7. B ábra). Irodalomban is találtunk hasonló jelenségre példát, amikor különböző mértékben szénnel borított W(100) felület esetében O_2 adszorpció hatására a szén LEIS jel teljesen eltűnt [85].

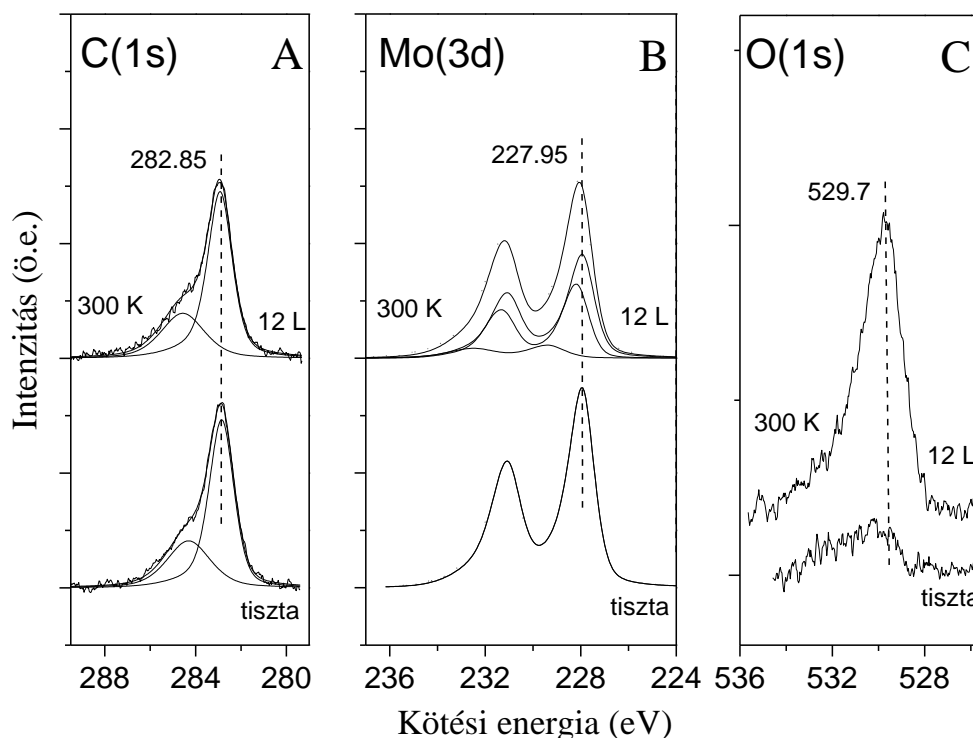
A bombázó ion semlegesítődési valószínűségének növekedését, mint magyarázatot a jelenségre, ebben az esetben elvethetjük, hiszen ezekben a kísérletekben Li^+ ionokat használtak a vizsgálatokhoz. Az említett hivatkozásokban a szerzők a szén felület alatti helyekre szorítódását feltételezték az adszorbeálódó oxigén hatására. A mi esetünkben nem volt elfogadható ez a magyarázat, tekintve, hogy ebben az esetben a C/Mo AES intenzitásának csökkennie kellett volna, mi azonban ezt nem tapasztaltuk. A karbid réteg oxigén hatására történő rekonstrukciója viszont nem zárható ki. A szénjel csökkenésére sokkal valószínűbb magyarázat az oxigén atomoknak a közeli szén atomokra kifejtett árnyékoló hatása, amely a LEIS spektrumokban a módszer sajátosságaiból adódóan jelentkezik. Valójában XPS és vegyérték PES vizsgálatok kimutatták, hogy az oxigén atomok egy része Mo és C atomokhoz is kötődik $\text{Mo}_2\text{C}(0001)$ felületen [40]. Az oxigénatomok további része valószínűleg a szénatomok által szabadon hagyott felületi üregekben helyezkedik el.



7. ábra $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről 300 K-en felvett (A) LEIS spektrum, növekvő oxigén expozíció mellett, (B) LEIS csúcsterületek az oxigén expozíció függvényében

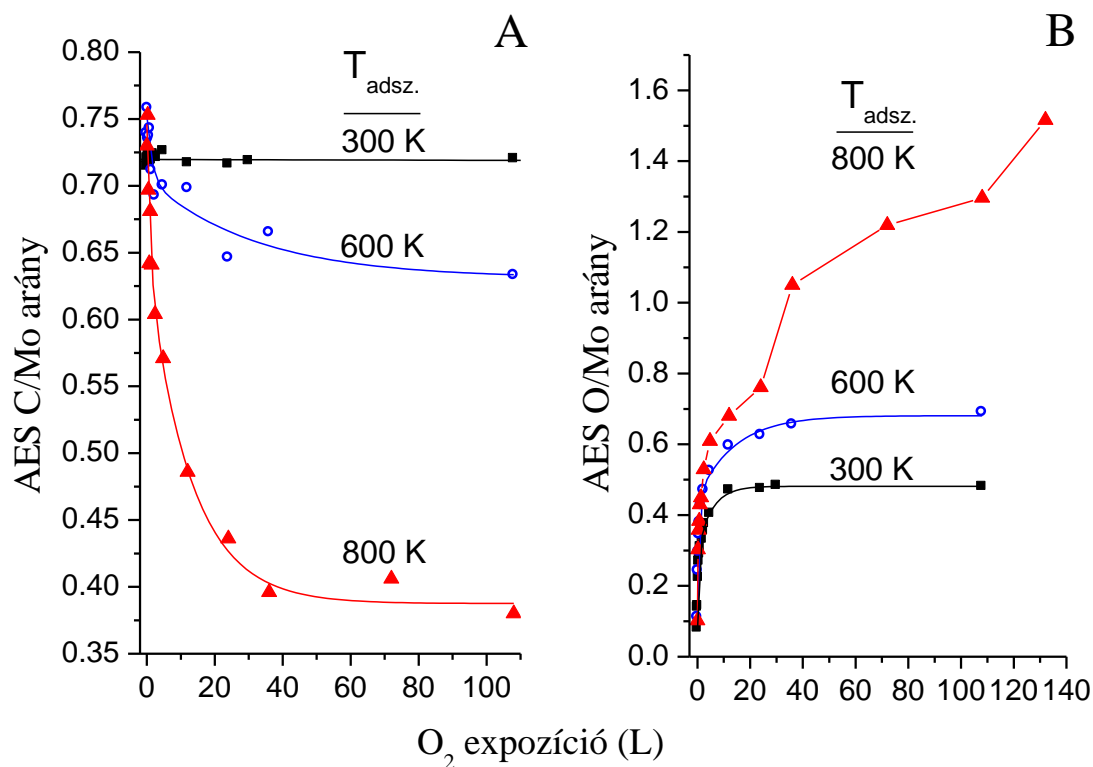
Annak érdekében, hogy megvizsgálhassuk a hőmérséklet hatását az oxigén adszorpciójára, a C/Mo és O/Mo relatív AES intenzitásait az O_2 expozíció függvényében

ábrázoltuk különböző hőmérsékleteken (9.A és B ábra). Megfigyelhető, hogy az oxigén adszorpciója szobahőmérsékleten nem vezetett a C/Mo arány csökkenéséhez. Az AES és LEIS kísérletek eredményei alapján az is elmondható, hogy a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felület ~ 10 L oxigénnel telíthető (7.-9. ábra). A szobahőmérsékleten felvett XPS spektrumon a 12 L-os oxigén expozíciót követően 529,7 eV-os kötési energiánál azonosítottunk egy csúcsot (8. C ábra), amely a kemisorbeált (atomos) vagy oxidos oxigén jellemző kötési energiájának felel meg, mindez a disszociatív adszorpciót valószínűsíti szobahőmérsékleten. Kismértékű (0.1 eV) eltolódás volt tapasztalható ugyanezen oxigén expozíciónál (közel telítési) felvett C(1s) XPS csúcsában (8. A ábra) a nagyobb kötési energiák felé, az intenzitásában azonban nem volt változás. A karbidos felület Mo($3d_{5/2}$) csúcsa 227.95 eV-nál jelentkezett egy kettős csúcs formájában (8. B ábra). Az oxigén adszorpciója szobahőmérsékleten egy kis mértékű (0.1 eV-os) eltolódást okozott a Mo($3d_{5/2}$) csúcs pozíciójában a magasabb kötési energiák felé és kismértékben kiszélesedést is eredményezett. Ez az állapot csúcsfelbontási módszerekkel három komponensre osztható, egy karbidosra, egy kissé perturbáltra (228.2 eV) és egy kisebb intenzitású, de erősen perturbált hozzájárulásra 229.3 eV-nál. A Mo(II) állapothoz közeli kissé perturbált Mo($3d_{5/2}$) komponens valószínűleg az egy oxigént koordináló fématomoktól származik, míg a Mo(IV) állapothoz közeleső erősen perturbált Mo($3d_{5/2}$) csúcs a legfelső réteg azon Mo atomjaihoz rendelhető, amelyek több mint egy oxigénatomhoz koordinálódtak. (A karbidos Mo(3d) komponens pozícióját és félértékszélességét az oxigénmentes felületen tapasztalathoz rögzítettük a dekonvolúció során.) Mindezen változások ellenére 300 K-en az oxigénadszorpció nem okoz jelentős változást a C(1s) és Mo(3d) csúcsok pozíciójában (8.A és B ábra). Ha figyelembe vesszük a tömegspektrometriás és AES vizsgálatok eredményét is, elmondható, hogy 300 K-en oxigénnel nem tudjuk a felület széntartalmát eltávolítani (6.-9.A ábra).



8. ábra A 12 L-os oxigénkezelések után $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről 300 K-en felvett XPS C(1s), Mo(3d_{5/2}) és O(1s) spektrumok ($\theta=23^\circ$)

Ennél magasabb (500, 600 és 800 K-es) adszorpciós hőmérsékletek esetében azonban az AES mérések szerint már szénfogyás volt megfigyelhető (9. A ábra). Az O/Mo arány alakulása egészen 600 K-es adszorpciós hőmérsékletekig telítési jelleget mutatott, bonyolultabb expozíciófüggés figyelhető meg azonban $T_{\text{adsz.}}=800$ K esetében. A kis expozícióknál tapasztalt gyors növekedés után mérsékeltebben, de egyenletesen változott tovább egészen 24 L-ig, majd 36 L-től még drámaibb emelkedés volt tapasztalható. Mérsékelt emelkedés még nagy expozícióknál (130 L-nál) is megfigyelhető az O/Mo görbe meredekségében (9. B ábra). A 900 K-es adszorpciónál az O/Mo AES arányban tapasztalt változások 108 L oxigén expozíciót követően hasonló képet mutattak az ugyanolyan expozíciónál 800 K-en megfigyelt értékhez, mialatt a C/Mo arány jóval nagyobb mértékben, 0.19-re csökkent.

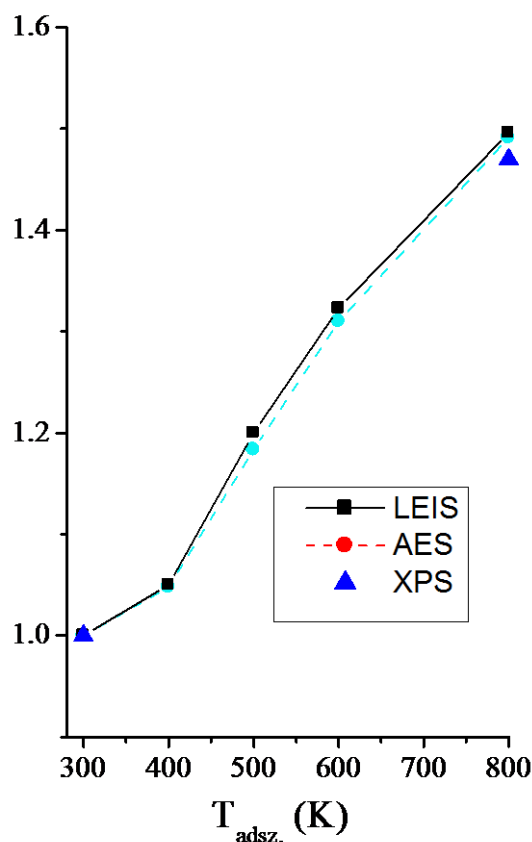


9. ábra C/Mo (A) és O/Mo relatív AES intenzitásai az O₂ expozíció függvényében Mo₂C/Mo(100) felületen különböző adszorpciós hőmérsékleteken

Érdekes megfigyelést tehattunk miután az adszorpciós hőmérsékletet 1000 K-re növeltük. Az oxigénadszorpció hatására a C/Mo intenzitás 0.29-re növekedett, miközben az O/Mo Auger arány 0.42-re csökkent (normált C/Mo értékek a 1. táblázatban láthatóak).

1. táblázat 108 L oxigén adszorpciót követően tapasztalt C/Mo relatív intenzitások különböző hőmérsékleteken (tiszta karbid felületre normált értékek)

T (K)	AES	XPS ($\theta=23^\circ$)	XPS ($\theta=90^\circ$)
800	0.54	0.76	0.95
900	0.19	0.47	0.74
1000	0.40	0.49	0.63



10. ábra XPS, AES és LEIS (relatív) oxigén telítési értékei az oxigén adszorpciós hőmérséklet függvényében (300 K-re normált adatok)

Annak érdekében, hogy együtt láthassuk az oxigén mennyiségének változását a különböző felületi rétegekben, a röntgen, Auger és ionszórásos spektroszkópiás módszerekkel kapott oxigén telítési értékeit együtt ábrázoltuk a 10. ábrán az adszorpciós hőmérséklet függvényében. Az ábrán a 300 K-es telítési értékekhez viszonyított adatokat ábrázoltuk a hőmérséklet függvényében (300 K-re normált adatok). A 800 K-nél ábrázolt értékeket a 36 L-nél mért adatokból nyertük, tekintve, hogy az Auger O/Mo görbén ezen a hőmérsékleten, ennél az oxigén dózissal telítődés figyelhető meg.

A telítési oxigén borítottságra szobahőmérsékleten $\theta=0.9$ monoréteget határoztunk meg a 23° beesési szögnél felvett XPS intenzitások alapján, ez sokkal alacsonyabb érték, mint a Mo(100) felület telítési borítottsága (1.5 ML). Valószínűsíthetően a legfelső réteg bizonyos szénatomjai blokkolják az oxigén adszorpciós centrumainak egy részét. Az adszorpciós hőmérséklet növelésével a felületi szén és oxigén rekombinációjából származó CO keletkezését

tapasztaltuk 500 K feletti hőmérsékleten (6. ábra). Ezzel egyidőben a felületi szén réteg eltávolítása együtt jár a telítési oxigén borítottság (9-10 és 12.B ábra) növekedésével, valószínűsíthetően az oxigén lehetséges adszorpciós centrumainak ebben az esetben már csak kisebb részét blokkolja a visszamaradt kevesebb mennyiségű szén.

A 10. ábrán szembejövő, hogy az adszorbeált oxigén mennyisége ugyanolyan mértékben növekedett a kísérleti módszerek eltérő információs mélysége ellenére, amiből arra a következtetésre jutottunk, hogy sem a 600 K-en vagy annál kisebb hőmérsékleten történő oxigénnel való telítés, sem 800 K-en a 36 L-nél kisebb expozíció nem váltja ki a felület alatti oxigén réteg kialakulását. Tekintve, hogy a LEIS csak a legfelső rétegről ad információkat, az oxigén migrációja a második vagy mélyebb rétegekbe az AES és XPS jel nagyobb mértékű növekedését vonná magával.

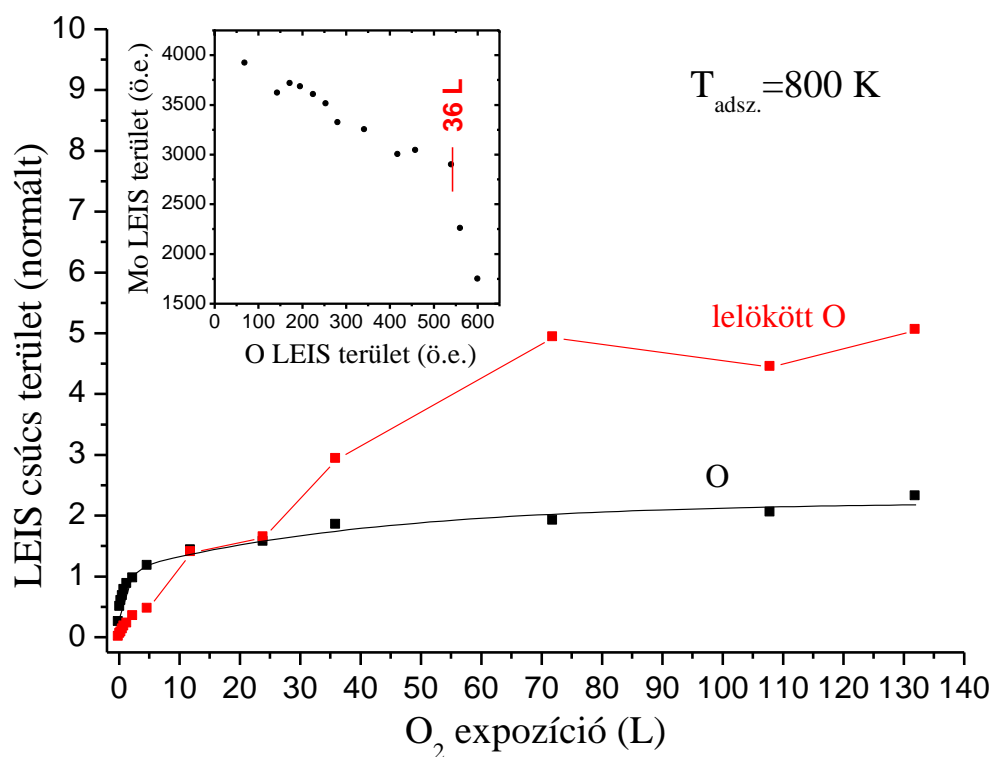
Ugyanakkor a tömegspektrometriás eredmények alapján, 800 K-en csak a legfelső rétegben lévő szénatomok lépnek reakcióba az oxigénnel, továbbá úgy tűnik hogy a karbidos szén teljesen eltávolítható ~36 L oxigén expozícióval. Elvben lehetséges, hogy a felületi (karbidos) szén egy része nem reagál el 800 K-en az oxigénnel, de akkor annak új csúcsként meg kellene jelennie a spektrumban magasabb hőmérsékleteken; méréseink során azonban nem tapasztaltunk erre utaló jelet.

4.2.3 A legfelső felületi réteg jellemzése magas hőmérsékletű oxidációt követően

Az oxidációs folyamatokról és a felületi geometriáról kapott képet a LEIS eredmények egészítik ki, ennek érdekében tovább elemezzük a legfelső rétegben végbemenő változásokat a spektrumok részletes vizsgálatával 800 K-nél magasabb hőmérsékleteken. A 11. ábrán a 800 K-en tapasztalt normál és a He^+ ionok által „lelökött” oxigéncsúcsok területeit ábrázoltuk az oxigén expozíció függvényében. Mindkét esetben a 300 K-es telítési értékekhez normáltuk az adatainkat. A két görbe jelentős különbségeket mutat alacsony expozícióknál (5 L-ig); az O_r csúcs kisebb mértékben növekedett, mint a fő oxigén csúcs, de 36 L elérése után a lelökött oxigén atomokhoz tartozó csúcs intenzitásában drasztikus növekedés tapasztalható. Megjegyzendő, hogy ebben az expozíciós tartományban egy hasonló ugrás található az AES O/Mo görbén (9. B ábra). Az oxigén LEIS csúcs intenzitása mindeközben csak kis mértékben növekedett a 36-132 L tartományban. A beékelte ábrán az is megfigyelhető, hogy a molibdén LEIS csúcsának területe lineárisan csökken az oxigéncsúcs terület növekedésével egészen 36 L-ig, majd ezen a ponton

egy törés tapasztalható a görbe lefutásában és már kis oxigén expozíció növelésével is jelentős mértékű csökkenés tapasztalható a molibdén csúcs területében. Habár az oxigén LEIS csúcsa csak kis mértékben növekedett a 36 L-t meghaladó expozíciók esetében, a Mo jelének csökkenése és a Mo-O görbe törése jól megfigyelhető, ami az oxigénatomok Mo-helyekre gyakorolt nagyobb árnyékoló hatására utal. A legfelső rétegben ezek alapján tehát valamilyen rekonstrukció következhetett be.

További érdekes megfigyelés a LEIS vizsgálatokból eredendően az O_r csúcs radikális növekedése 36 L és nagyobb oxigén expozíciók esetében. Az oxigénes felület geometriai átrendeződése megnöveli az oxigén atomok lelökődési valószínűségét a belépő He^+ ionok által. A Mo-O görbe törésének lehetséges magyarázat az, hogy nagy expozíciók esetén a felületi oxigénatomok egy része on-top helyekre vándorol.



11. ábra A 800 K-en tapasztalt normál és a He^+ ionok által „lelökött” oxigén csúcsok alapterületei az oxigén expozíció függvényében $Mo_2C/Mo(100)$ felületen. (adatainkat a 300 K-es telítési értékekhez normáltuk)

Belső ábra: Mo LEIS területek változása az O LEIS területek függvényében ugyanezen a hőmérsékleten

A Mo egykristály felületek háromdimenziós oxidációja ugyanis a felületi „on top” oxigénkoncentráció növekedésével járt több irodalomban vizsgált esetben is [29-31], s ahogy később látni fogjuk, a Mo-O LEIS görbén észlelt töréspont egybeesik az O mélyebb rétegekbe való vándorlásának megindulásával. Kézenfekvőnek tűnik, hogy egy felületi atom tetején elhelyezkedő oxigén árnyékkúpja sokkal nagyobb területet fed le, mint egy felületi üregben elhelyezkedő oxigéné, ami magyarázatot ad a molibdén-intenzitás nagyobb mértékű csökkenésére.

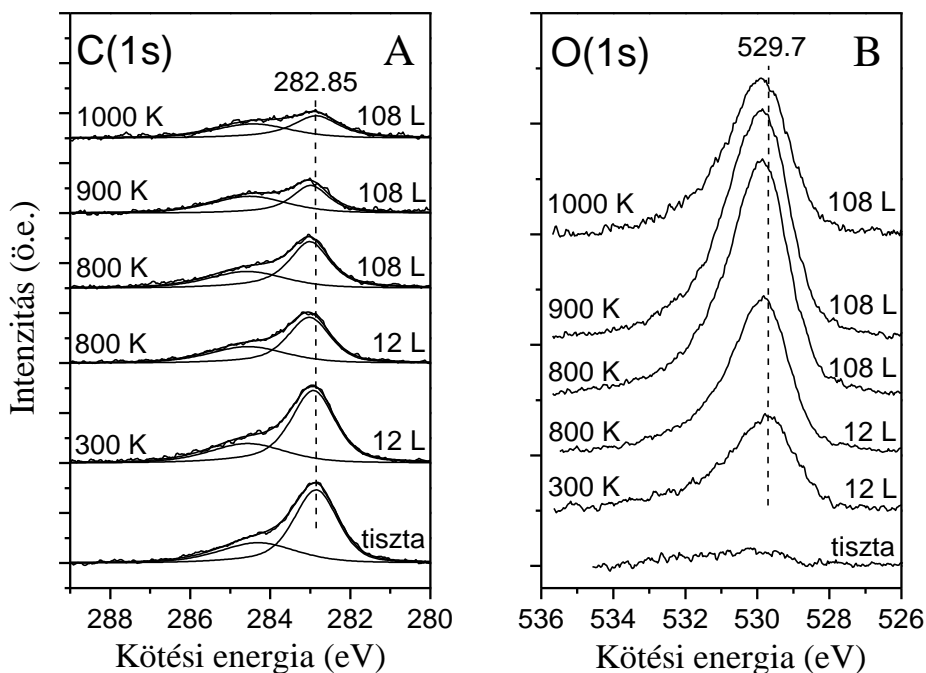
A Mo, O és O_r csúcsok tulajdonságai 900 K-es adszorpció esetén 108 L feletti oxigén borítottságoknál megegyeznek a megfelelő borítottság mellett 800 K-es adszorpciónál tapasztaltakkal.

4.2.4 XPS vizsgálatok, oxidáció a teljes felületi rétegben

Az oxigén és a karbid felületi réteg kölcsönhatásáról több információt szerettünk volna kapni, így részletesebb XPS mérések is történtek $\theta=23^\circ$ detektálási szög esetében is. A 4.2.2. fejezetben már összegeztük a szobahőmérsékleten kapott eredményeket, ebben a részben a magasabb hőmérsékleten gyűjtött információkat foglaljuk össze. A 12. ábrán a különböző oxigénkezelések után felvett C(1s) és O(1s) spektrumok láthatóak. Összehasonlításképp a tiszta karbid réteg és a szobahőmérsékletű adszorpció XPS felvételét is feltüntettük az ábrán.

Az AES eredményekkel összhangban (ld. 9.A ábra) a C(1s) csúcs karbidos komponense jelentősen csökkent 800 K-en (12 L) továbbá 283,0 eV-ra tolódott el. Ezen a hőmérsékleten további intenzitáscsökkenés nem volt tapasztalható nagyobb oxigén borítottságoknál (108 L) sem. Ez összhangban van a tömegspektroszkópiás és AES eredményekkel, melyek szerint 800 K-en 12 L O₂ expozíció hatására a legfelső rétegből a karbidos szén nagy része már elreagál, a mélyebb rétegekből viszont a szén nagyobb O₂ expozíciókkal sem távolítható el ezen a hőmérsékleten. A széntartalom tovább csökkent 900 K-es adszorpció esetén, de a csúcs pozíciója nem változott. Még magasabb hőmérsékletű adszorpció esetében (1000 K-en) 283,0 eV-ról 282,85 eV-ra tolódott a csúcs és ugyan ki is szélesedett, de intenzitása nem módosult.

Az is megállapítható az eredmények alapján, hogy az oxigén jelenléte nem vezet „erősen perturbált” C-atomokhoz, de a karbidos szén komponens XPS csúcsa kissé eltolódott. Az oxigénes kezelés folyamán a grafitos szennyeződéshez tartozó XPS jel területe nem változott, így az vagy kevésbé reaktív vagy az oxigén adszorpciót követő háttéradszorpcióból származik.

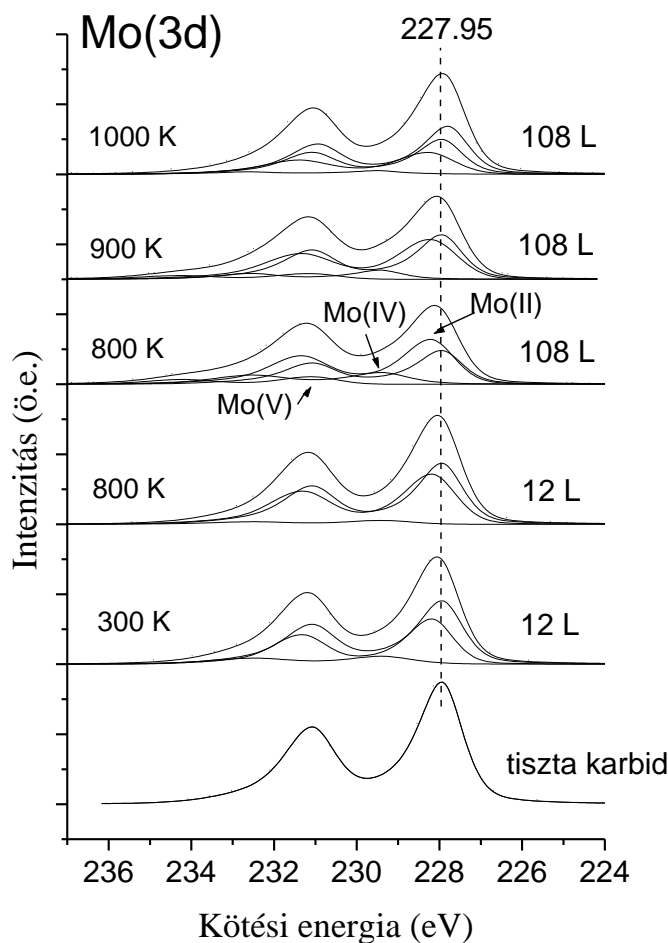


12. ábra A különböző oxigénkezelések után $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről felvett C(1s) és O(1s) spektrumok ($\theta=23^\circ$)

800 K-en a 12 L-os oxigén expozíció mintegy 50 %-os növekedést eredményezett az oxigéncsúcs területében (12. B ábra) és kismértékű eltolódást okozott a kötési energia értékében (529,8 eV-ra). További oxigén expozíció növelésére (108 L) tovább tolódott az O(1s) XPS csúcs jellemző kötési energia értéke egészen 529.85 eV-ra és az AES eredményekkel jó összhangban drámai növekedés volt tapasztalható a csúcs intenzitásában is (9.B ábra). A LEIS oxigénjel intenzitásában viszont csak kis mértékű növekedés volt tapasztalható ebben a borítottságtartományban (11. ábra). Ez a jelenség azonban már egyértelmű jele a felület alatti (subsurface) rétegekbe történő oxigén vándorlásnak. 800 K-es adszorpciós hőmérsékleten, ahol magas a CO képződés valószínűsége, a felületi szén eltávolítása valószínűleg fontos előfeltétele a subsurface oxigén megjelenésének, mert szén jelenlétében az oxigén nem tud felhalmozódni a legfelső rétegben. Nagy oxigén expozíció esetében a 800 K-en végbemenő „háromdimenziós” oxidáció nem jár további szénfogyással (9.A és 12.A ábra), mindez azt sugallja hogy a C, Mo, O egyidejűleg jelen van az új fázisban, másszóval egyfajta oxikarbid állapot jött létre.

Mindanozáltal még 108 L O₂ adszorpciót követően is nagy a koncentrációgradiens különbség az XPS információs mélységén belül is 800 K-en, erről tanúskodnak a két (23° és 90°) detektálási szögnél felvett XPS spektrumok. Az O(1s) és Mo(3d) területek aránya kétszer nagyobb volt a kisebb vizsgálati szögnél (ez kisebb információs mélységet is jelent). Az O(1s) pozíciója és területe 108 L-os oxigén adszorpciót követően 900 K-en megegyezett a 800 K-en tapasztaltakkal, azonban 1000 K-en nagymértékű csökkenés volt tapasztalható a csúcs intenzitásában, a pozíciója azonban már nem változott az alacsonyabb hőmérsékleten tapasztaltakhoz képest.

A molibdén oxidációs állapotáról nyert információk alapján (13. ábra) a kisebb expozíció



13. ábra A különböző oxigénkezelések után Mo₂C/Mo(100) felületről felvett XPS Mo(3d_{5/2}) spektrumok ($\theta=23^\circ$)

(12 L) esetén , 800 K-es adszorpciós hőmérsékleten a szobahőmérsékletű vizsgálatokhoz hasonló eredményeket kaptunk. Viszont amikor nagyobb mennyiségű oxigént (108 L) adtunk a felületre, a dublett nagyobb energiák irányába (228,1 eV-ra) történő kismértékű, 0.05 eV-os eltolódása illetve jelentős mértékű kiszélesedése volt tapasztalható.

A megfigyelt eltolódás az oxidált molibdén komponens megjelenésének és növekedő mennyiségének köszönhető. A különböző kötési energiák értéke Mo(II) oxidációs állapotnál 228.25 eV, Mo(IV)-nél 229,5 eV és Mo(V) esetében 231,1 eV. A Mo(3d) dublettben az oxidált állapotok hozzájárulását (13. ábra) az oxigén alsóbb rétegekbe való diffúziója okozza illetve növeli.

A 2. táblázat az irodalomban talált Mo(3d_{5/2}) állapotához tartozó kötési energiák listáját tartalmazza.

2. táblázat Mo(3d_{5/2}) állapotához tartozó kötési energiák

Mo (0)	Mo ₂ C	Mo(II)	Mo(IV)	Mo(V)	Mo(VI)	Ref.
227.6	227.8					[86]
227.9	228.1					[87]
	227.7					[88]
	228.0					[89]
227.5		227.95				[35]
227.95		228.3				[38]
227.9			229.5 ^a	231.1 ^a		[36]
227.7			229.25 ^a	230.9 ^a		[34]
				231.6 ^b		[90]
227.6			229.4 ^a		232.6	[91]
		228.6 ^c				[92]
			229.7 ^c	230.8 ^c	232.6	[28]

a: MoO₂-ban, b: Mo₂O₅-ban, c: MoO_xC_y-ban

Néhány szerző szerint a MoO₂-ban a Mo(IV) dublett két pár csúcsra szakad 1:2 intenzitás arányban. A kisebb komponens egybeesik a Mo(V)-re jellemző kötési energiával, így esetünkben ezt a jelölést alkalmaztuk, s az mindenesetre leszögezhető, hogy a molibdén atomok egy része esetünkben legalább Mo(IV)-ig oxidálódott a részecske hatásnak köszönhetően. Az adszorpciós hőmérséklet további emelése 900 K-re a Mo(3d) csúcs 0.05 eV-os eltolódását eredményezte az

alacsonyabb kötési energiák irányába, köszönhetően a karbidos Mo(3d) komponens hozzájárulásbeli növekedésének (dekonvolúcióval nyert görbén figyelhető meg). Az adszorpciót követő növekedés a Mo(3d) dublett karbidos hozzájárulásában (13. ábra), a minta széntartalmának csökkenésével egyidőben, valószínűleg két ellentétes hatás következménye volt. Egyrészt a szén fogyása a csúcspozíció alacsonyabb értékek felé tolódásának kedvezett, miközben az oxigénhozam igyekezett a nagyobb kötési energiák felé mozdítani. A dekonvolúciós módszer nem tesz különbséget Mo₂C-ban lévő, tisztán karbidos molibdén és a csak néhány szén és oxigén atomhoz koordinálódott Mo tulajdonságai közt. A 900 K-en, 108 L-os oxigén borítottágnál felvett oxygen LEIS, XPS és AES jelek nem különböztek lényegében a 800 K-es spektrumoktól, jelezvén, hogy hasonló mennyiségű és eloszlású oxigén található a különböző felületi rétegekben. A Mo(3d) dublett is nagyon hasonló a 800 K-en felvett spektrumhoz, a molibdén ugyanolyan oxidációs állapotban van ezen a hőmérsékleten végzett adszorpció esetében is.

Az 1000 K-es adszorpciót követően a Mo(3d_{5/2}) csúcs tovább tolódik 227.9 eV-ra, ami egy kissé alacsonyabb érték a tiszta karbid jellemző kötési energia értékénél. A csúcselemzés eredményeként Mo(V) hozzájárulását nem tapasztaltuk ezen a hőmérsékleten, továbbá a Mo(IV) is meglehetősen kis intenzitású volt az alacsonyabb hőmérsékleten tapasztaltakhoz képest. Azonban 227.8 eV-nál egy teljesen új hozzájárulást azonosíthattunk, amely a fém molibdén kötési energiájához közeli érték. Egy új állapot alakult ki közel a fémes állapothoz jellemző kötési energiához, olyan molibdénhez tartozóan, amely szénben és oxigénben szegény környezetben helyezkedik el. Nem feltételezünk nagy kiterjedésű fémszerű molibdén állapotokat a minta felületi rétegeiben, ehelyett inkább azt valószínűsítjük, hogy a szén és az oxigén diszperz eloszlása miatt nagy számban találhatók olyan Mo atomok, amelyek nem koordinálódva sem szén-, sem oxigénatomhoz, a Mo(3d) dublett fémszerű hozzájárulását adják.

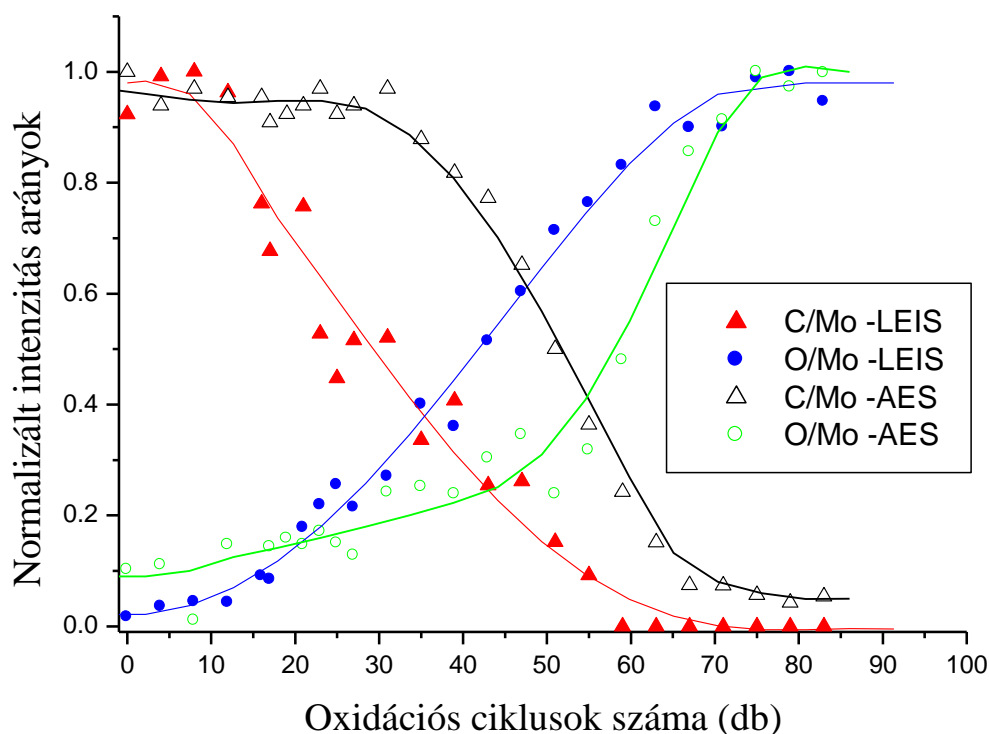
Fontos információkat nyertünk, mikor ezen a hőmérsékleten az AES és XPS C/Mo relatív intenzitásarányokat hasonlítottuk össze. Alacsonyabb hőmérsékleteken összehasonlítva a 23° és 90°-os vizsgálati szögnél felvett XPS C/Mo relatív intenzitásokat, nagy szén koncentrációgradienst tapasztalunk a legfelső rétegekben, itt azonban a szén mobilitás növekedésének tulajdoníthatóan a szén koncentráció gradiense csökkenését figyeltük meg. A kevesebb adszorbeált oxigén mennyiségével jó összhangban van a C(1s) csúcs alacsonyabb kötési energiák felé tolódása 1000 K-en (12.A ábra).

4.3. Oxidáció és karbidizálás

Az előző fejezetekben részletesen tárgyalt $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ oxidációját más módon is elvégeztük: a különböző lépéseket LEIS és AES módszerekkel követtük nyomon, ezeket a vizsgálatokat összegeztük a jelen fejezetben.

4.3.1 A karbidizált $\text{Mo}(100)$ oxidációja

A karbid réteget a következő módon oxidáltuk: első lépésben a felületre 300 K-en O_2 -tadtunk, majd 1265 K-re fűtöttük $2 \cdot 10^{-8}$ mbar oxigén jelenlétében. Ezeknek a lépéseknek a többszöri ismétlése után a felületet vákumban 1265K-re fűtöttük, majd a felfűtést követően felvettük az AES és LEIS spektrumainkat. (A mérések kezdetével nem vártunk, míg a minta szobahőmérsékletre visszahűl, felfűtés után nyomban megkezdjük a spektrumok felvételét, ezzel a módszerrel a háttér hozzájárulását csökkentettük). A 14. ábrán a normált LEIS és AES csúcsintenzitások arányait láthatjuk az oxidációs ciklusok számának függvényében.



14. Ábra Különböző módszerekkel kapott normált C/Mo és O/Mo intenzitás arányok az oxidációs ciklusok számának függvényében

A LEIS C/Mo arány csökkenését tapasztalhatjuk már pár oxidációs ciklus után, köszönhetően a felületi C és O rekombinációjából származó CO deszorpciójának. Mindezzel egyidőben az O/Mo jelarány növekedése figyelhető meg, jelezvén, hogy megkezdődött a felületi oxigén felhalmozódása. Hasonló változások a szén és oxigén AES jelekben szintén megfigyelhetők, csak mintegy 30 oxidációs ciklussal később. Mindezek alapján leszögezhető, hogy a szén fogyása és az oxigén felhalmozódása kezdetben a legfelső felületi rétegben megy végbe. (Tekintve, hogy az Auger spektrum felvétele időben a LEIS után történt, az AES O/Mo jel aránya nem nulla még a teljesen karbidizált mintán sem, köszönhetően a háttérgázból adszorbeálódott CO-nak). Szén migrációját a második vagy mélyebb rétegből a felületi üres helyekre, várhatóan a felületi oxigénnel való reakciója okozza. További oxidáció meredek csökkenést eredményezett az Auger C/Mo arányban, majd ezzel egyidőben növekedett az O/Mo jel arány is. Közelítőleg 50 és 70 oxidációs ciklusszám közt a második és valószínűsíthetően a mélyebb rétegek oxidációja is megkezdődött, figyelembevéve hogy az AES C/Mo és O/Mo görbék meredeksége abszolút értékben nagyobb, mint a neki megfelelő LEIS görbéké. A végbemenő változások egymáshoz csúsztatva ugyan, de hasonló jellegzetességgel végbemennek (a LEIS és AES információs mélysége különböző), továbbá mivel az oxigén eltávolítása a felületi rétegekből csak nehézkes és sok lépésben történő karbidizációval sikeres, elmondhatjuk, hogy a felület alatti (subsurface) oxigén réteg kialakul.

Többszöri 1265 K-os vákumban történő felfűtés hatására a minta AES O/Mo jelaránya csökken és a szén-molibdén arány növekedése is tapasztalható, köszönhetően a szén mélyebb rétegekből felületre történő migrációjának. Szinte a teljes széntartalomtól megszabadulhatunk közel 80 oxidációs ciklus után. A fent leírt oxidációs módszer alkalmas oxigénnel módosított Mo₂C felület létrehozására, melyben oxigén csak a legfelső és legfeljebb a subsurface rétegben van jelen. Az oxigénnek Mo₂C katalitikus reakcióira kifejtett hatása az így létrehozott rendszerben szabályozható és ellenőrzött módon tanulmányozható.

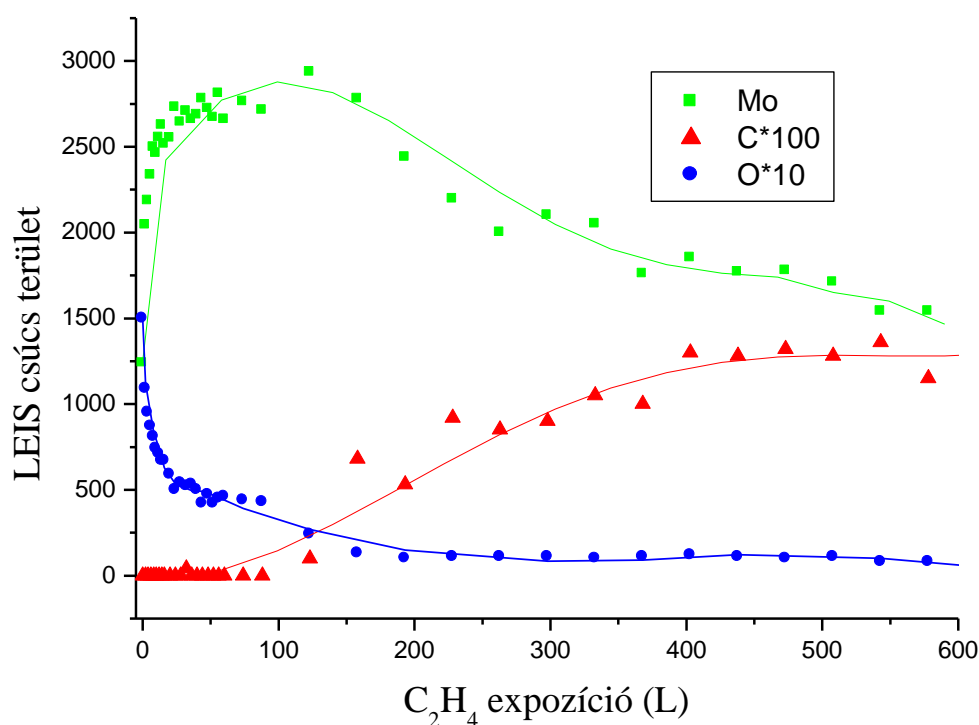
Az alacsonyabb hőmérsékleten történő oxigénadszorpció nem minden esetben a legjobb választás a felületi oxigén hatásának vizsgálatára, inert felületeket hozhatunk így létre, ahogy az oxigénnel módosított C/W(111) esetében is tapasztalták [93].

Ha a különböző hőmérsékleten és felületen végzett oxidációt követően tapasztalt intenzitásarányokat megvizsgáljuk, érdekes megfigyeléseket tehetünk. Továbbá az oxigén LEIS jele a teljesen oxidált rétegről mintegy 33 %-al nagyobb intenzitású, mint amikor

szobahőmérsékleten telítjük a karbid réteget oxigénnel. A maximális O/Mo Auger-jelintenzitás arány 0.53-nak adódott, ami 25 %-al magasabb érték, mint a 300 K-en oxigénnel telített karbid réteggé.

4.3.2 Az oxidált Mo(100) felület karbidizációja

Az előző fejezetben részletezett módszerrel teljesen oxidált Mo₂C réteg visszaalakítható karbiddá több ciklus 900 K-es C₂H₄ adszorpció utáni 1265 K-es vákumban való felfűtőgetéssel. A karbid réteg visszaalakítását LEIS, AES és részben XPS módszerekkel ugyancsak nyomonkövettük. A spektrumfelvétel sorrendje is az imént említett volt. A 15. ábrán a Mo, C, O LEIS jelek területeit ábrázoltuk a C₂H₄ expozíciójának függvényében.

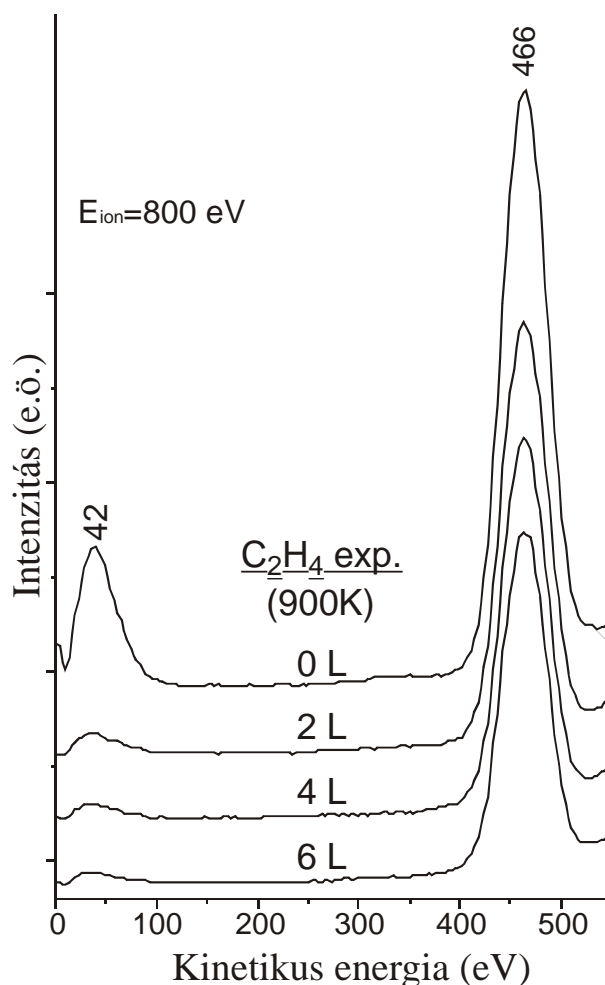


15. ábra 1265 K-es felfűtést követően tapasztalt LEIS csúcsterületek a C₂H₄ expozíció (900 K-en) függvényében.

Minden spektrumot 1265 K-es felfűtést követően vettünk fel. Megfigyelhető, hogy az oxigénborítottság lépésenkénti csökkenése egy drasztikus molibdén csúcsterület növekedéssel jár együtt, 100 L –os C₂H₄ expozíciót követően az oxigénjel a kezdeti érték 30 %-ára csökkent és ezzel egyidőben a Mo-jel csúcsterülete a duplájára nőtt. Az is jól megfigyelhető a szén LEIS

területekből, hogy nem volt szénfelhalmozódás a legkülső rétegben, így egy viszonylag tiszta Mo felületet nyerhettünk az oxidfázis és a karbid réteg közti átlakulás köztes állapotaként. Ilyen fémszerű állapot megjelenése az oxidáció közben nem volt tapasztalható.

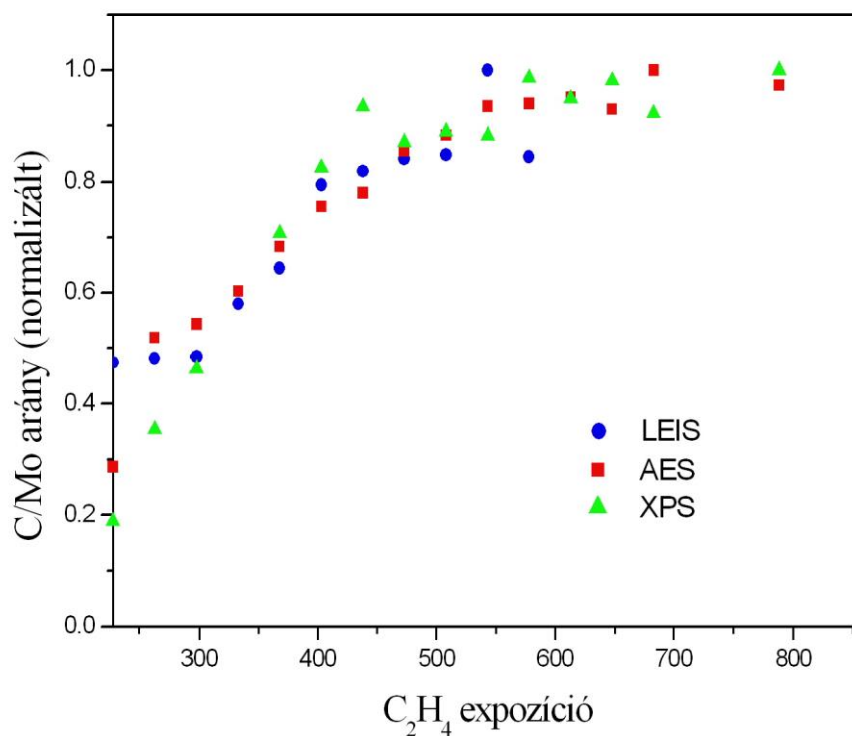
A teljesen oxidált minta, illetve a karbidizálás első lépéseiről felvett LEIS spektrumok alacsony kinetikus energiájú részét is feltüntettük a 16. ábrán, tekintve, hogy ez a spektrumtartomány a felületi oxigénhelyek változatosságáról is nyújt további információt.



16. ábra A teljesen oxidált felületről készült LEIS spektrum és a növekvő C_2H_4 expozíció (900 K) hatása.

A 466 eV-os csúcs a felületi oxigénatomokon szóródott He ionokhoz rendelhető, a kis energiáknál megjelenő 42 eV-os sáv a He ionok által ionizált és a felületről lesöpört oxigénatomoktól származik. Amennyiben a teljesen karbidizált mintán is tapasztaltunk volna ebben az energiatartományban csúcsot, az a szén illetve a molibdén atomok hozzájárulását

sugallná, ezek hiányában azonban minden bizonnyal a szórási mechanizmusban ionizált és a felületről lelökött oxigénatomok hozzájárulásáról van szó (O_T). Az első C_2H_4 dózis után a 466 eV-os csúcs intenzitása mindössze 30 %-al csökkent, ami jóval kisebb intenzitáscsökkenést jelent, mint a kis energiájú csúcs esetében tapasztalt intenzitáscsökkenés. Ennek magyarázatához meg kell jegyeznünk, hogy az oxigénatomok különböző, eltérő stabilitású helyeken adszorbeálódhatnak a teljesen oxidált felületen és az első pár C_2H_4 dózis a legkisebb stabilitású, leggyengébben kötött helyekről söpri le az oxigénatomokat. Ezek a felületi kötőhelyek általában az ionnyalábnak leginkább kitett helyek, mint pl. “top” kötőhely az egyes felületi atomokon illetve “two fold hollow” helyek, amelyek kettes szimmetriájú üregekben találhatók. További vizsgálatokat igényel a különféle oxigénatomok pontos kötési geometriáinak a meghatározása a felületen. Az említetteken felüli oxigén adszorpciós centrumok jelenlétét (quasi three fold, two fold) igazolták Mo(110) felületen HREELS vizsgálatok alapján [30].



17. ábra Normált C/Mo csúcsarányok a C_2H_4 expozíció függvényében (1265 K-es felfűtés után)

A C-LEIS jel megjelenése (tehát a felületi szén felhalmozódásának kezdete) és a Mo csúcs intenzitásának csökkenése 100 L-nél nagyobb etén expozíciók alkalmazása után volt csak tapasztalható. A szén jel telítési értéket pedig 500-600 L etén expozíciónál ért el, amikor már csak nyomokban volt jelen oxigén a legkülső rétegben. Annak érdekében, hogy betekintést nyerjünk a szén felhalmozódásának menetére, a különböző felületi rétegekben a C/Mo csúcsarányokat LEIS, AES és XPS módszerekkel követtük a C_2H_4 expozíció függvényében (17. ábra). A szénjel alakjának vizsgálata mindkét mérési módszernél (XPS esetében a C(1s), AES-nél a KLL C AES) azt jelzi, hogy a felületen a felfűtés előtt grafitos szén is jelen van. LEIS mérésekkel a felfűtés előtti és utáni állapot összehasonlítását nem tudjuk elvégezni ilyen tekintetben, mert a LEIS módszer a grafitos szénre közel két nagyságrenddel kisebb érzékenységgel bír. Ennek oka a felületi grafit által történő szórásakor, a He ionoknál fellépő kvázi rezonancia semlegesítődés folyamatában keresendő.

4.4. Következtetések összefoglalása

XPS eredmények segítségével bemutattuk, hogy Mo(100) felületen C_2H_4 többször ismétlődő 900 K-es adszorpciójával majd az adszorbeált réteg vákumban történő 1265 K-es felfűtésével homogén szén eloszlású Mo_2C -ot tudunk létrehozni, egészen az XPS módszer információs mélységét (5,7 nm) meghaladó vastagságú rétegben.

A karbid fázis oxigén segítségével oxid réteggé alakítható. Az oxigén szobahőmérsékleten disszociatíven adszorbeálódik a karbidos rétegen, LEIS eredmények szerint egy része ezen kemisorbeálódott atomoknak C és Mo atomokhoz egyaránt kötődik. Más része az oxigén atomoknak olyan felületi üregekben helyezkedik el melyeket még nem foglaltak el szén atomok.

Az oxidáció a legkülső rétegben kezdődik, ahol az oxigén és a felületi szén atomok közti reakció eredményeképpen 500 K-es adszorpciós hőmérséklettől CO keletkezik, amely távozik a felületről. A felületi szén eltávolítása a telítési oxigén borítottság növekedésével jár, de egészen 600 K-es adszorpciós hőmérsékletig illetve kis oxigén borítottság esetén 800 K-ig, az oxigén a legfelső rétegben foglal helyet. Nagyobb borítottságnál 800 K-en az oxigén a felület alatti rétegekbe diffundál, egyfajta oxikarbid állapot jön létre, melyet az oxidált Mo állapotok jellemeznek.

LEIS és AES eredmények igazolták, hogy a szén teljesen eltávolítható nemcsak a legfelső, de a mélyebb rétegekből is. Mindezzel együtt LEIS eredmények alapján a felületi réteg

átrendeződése is végbement, a felületi oxigén mennyiségének változása nélkül; ugyanakkor több különböző oxigén adszorpció hely is megfigyelhető volt a legkülső rétegben.

A felület alatti rétegek széntartalmának eltávolítása az oxigénadszorpció segítségével 900 K-en kezdődik meg. Ezen a hőmérsékleten nagy különbségeket találunk a szén koncentrációeloszlásában, ez a gradiens 1000 K-en csökken a szén diffúziósebességének növekedésével. Az adszorbeált oxigén mennyisége 1000 K-en nagymértékben csökken, köszönhetően a szén nagyobb diffúziós sebességének.

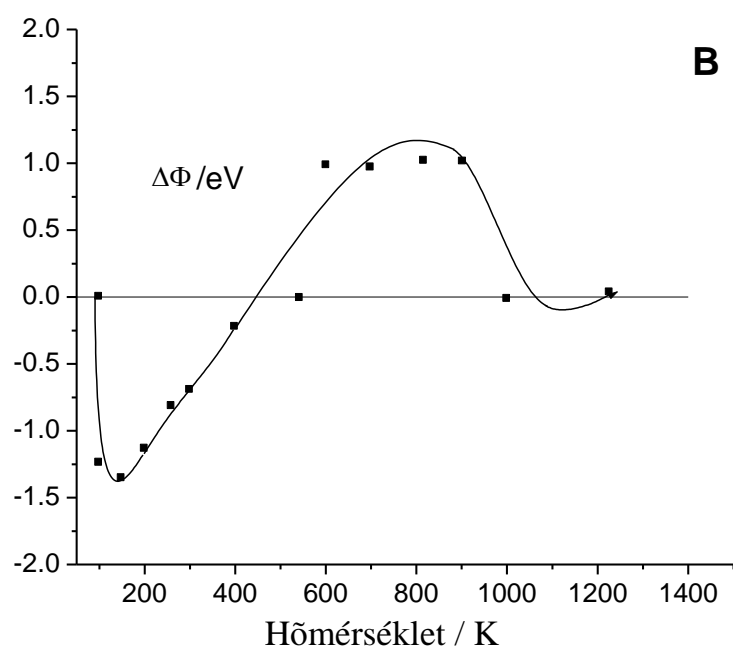
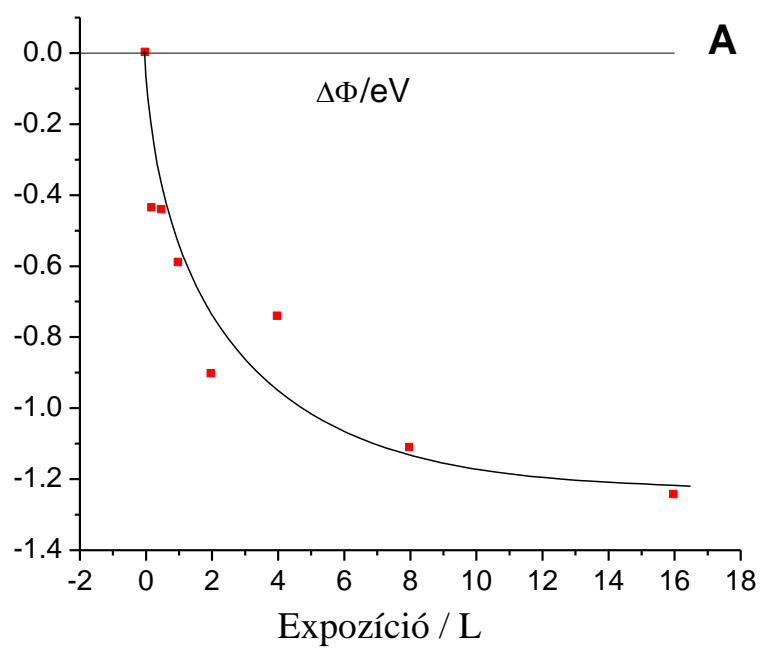
5. Etanol adszorpciója és reakciói Mo₂C/Mo(100) felületen

Kutatócsoportunk nemrégiben széleskörű felületkémiai kutatássorozatot végzett a szénhidrogén fragmentek kémiájának felderítése érdekében Mo₂C/Mo(100) felületen [59-63,94]. Az említett program szorosan kapcsolódott a különböző alkánok hordozott Mo₂C-on történő konverziójának katalitikus vizsgálatához, amelyben azt találták, hogy a Mo₂C jelentősen elősegíti a C₁-C₅ alkánok aromatizációját ZSM-5 hordozón [18,95,96,97,98,99,100]. Ezenkívül a C₆-C₈ alkánok aromatizációját is katalizálja a ZSM-5 hordozó nélkül is [101,102,103]. Újabb kutatásainkban a Mo₂C aromatizációt elősegítő hatását etanol esetében is megfigyeltük [44,45]. Az etanol felhasználásának ez az útja hasznos lehet a kémiai technológiában, amennyiben az etanol olcsón és jó minőségben előállítható lesz biomassa erjesztéses és más módszerek segítségével. Elsődleges célja a jelen kísérletsorozatnak, hogy felderítsük az etanol kölcsönhatását a Mo₂C/Mo(100) felülettel és meghatározzuk a lejátszódó reakciók mechanizmusait UHV körülmények között.

5.1 Eredmények

5.1.1 Kilépési munka mérések

Etanol adszorpciója 100 K-en a Mo₂C/Mo(100) felület kilépési munkájának csökkenését okozza egészen 8-10 L-os etanol expozícióig, amely felett egy állandó értéket vesz fel (18. A ábra). A csökkenés mértéke ~1,2 eV volt. Növelve a hőmérsékletet (100 K-ről) a kilépési munka növekedését figyelhetjük meg egészen 800 K-ig ($\Delta\Phi=1.0$ eV), ahol csökkenésbe fordult és 1000 K-en érte el az eredeti értékét (18. B ábra).



18. ábra A $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felület kilépési munka változása ($\Delta\Phi$) az (A) 100 K-en az etanol expozíció és a (B) hőmérséklet függvényében 8 L etanol adszorpciót követően

5.1.2 TPD vizsgálatok

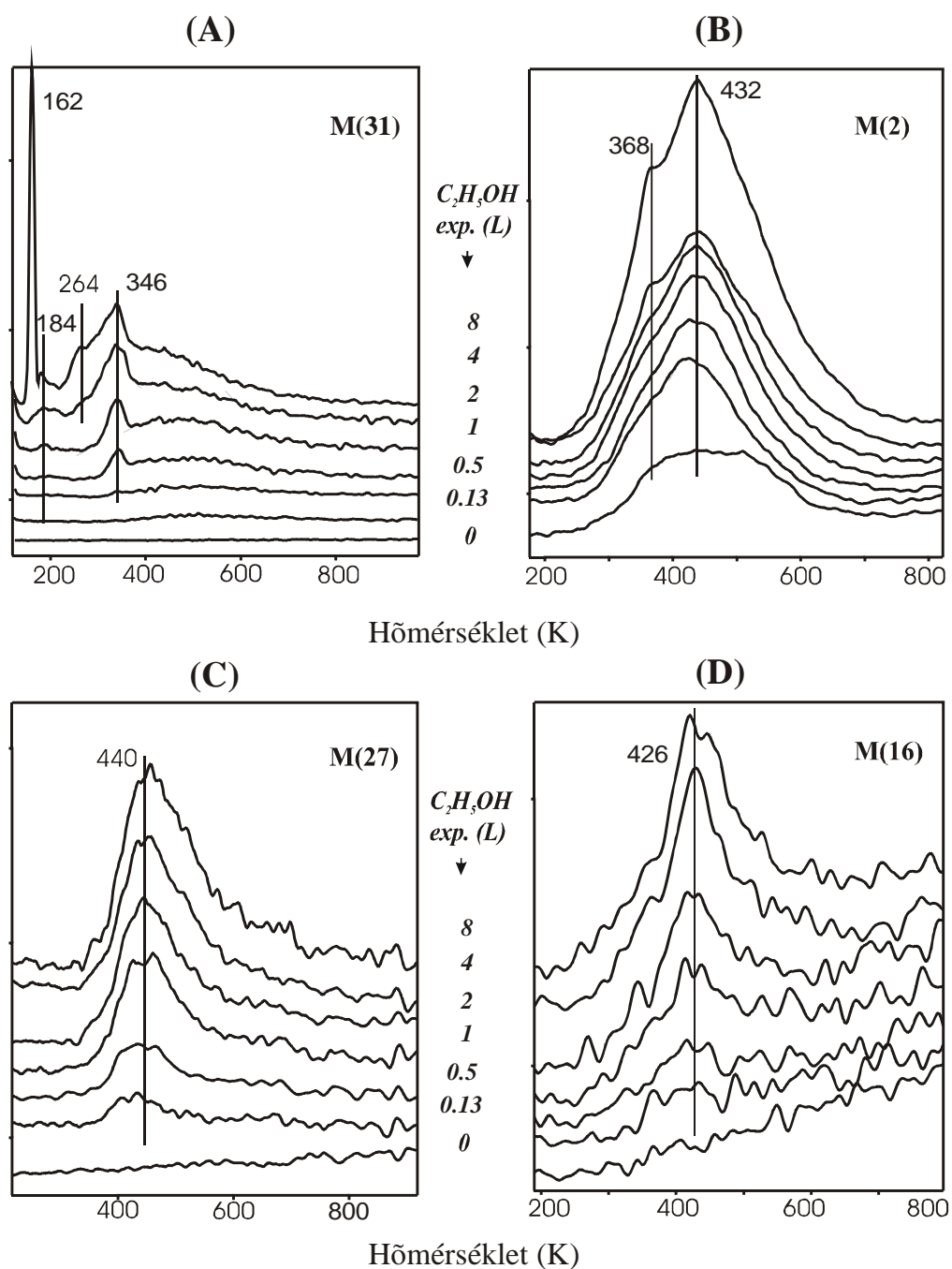
Az etanol 100 K-en végrehajtott adszorpcióját követően kapott TPD spektrumokat a 19. ábrán tüntettük fel. Nagyon kis expozícióknál nem tapasztaltunk etanol deszorpciót, azonban 0.5 L és azt meghaladó expozíció esetén egy csúcs fejlődött $T_m=346$ K-en (β), pozíciója változatlan maradt egészen az általunk vizsgált borítottságig. $T_m=162$ K-es csúcsmaximumnál gyengébben kötött etanol (α) deszorpcióját is megfigyelhettük, amelynek intenzitása még nagy expozícióknál sem volt telíthető. A csúcs pozíciója nem változott az expozíció hatására, ami elsőrendű deszorpcióra utal. A folyamat aktiválási energiája a Redhead formula [104] segítségével 40,1 kJ/mol-nak adódott a kondenzált réteg deszorpciójára és 85,6 kJ/mol-nak a kemisorbeált etanolra. A használt frekvencia faktor $1 \cdot 10^{13}$ volt. Nagy expozícióknál további két csúcs is megjelent az etanol TPD spektrumában $T_m=184$ K és 264 K-nél.

Az anyamolekula mellett hidrogén deszorpcióját is tapasztaltuk. A háttérből származó hidrogénhez egy széles csúcs rendelhető 300-600 K között, mellyel minden esetben korrigáltuk a kapott eredményeinket. Az így kapott spektrumok alapján az etanol adszorpcióját követően a deszorbeálódott hidrogén mennyisége nőtt és $T_m=432$ K-es hőmérséklettel jellemezhető. Nagyobb etanol borítottságoknál a hidrogén TPD csúcsa vállban szélesedett ki 368 K-nél.

Az etén szintén a fő reakciótermékek közé volt sorolható a deszorbeálódó mennyiségek alapján, jellemző csúcsa 440 K-nél volt megfigyelhető és intenzitása a felületi borítottsággal fokozatosan nőtt. Kis mennyiségben ugyan, de detektáltunk acetaldehid és metánképződést is ($T_m=426$ K).

A nagy mennyiségben képződő szén-monoxid deszorpciója csak magas hőmérsékleten $T_m=968$ K-en, volt megfigyelhető. További termékek után kutatva negatív eredményt kaptunk a víz, szén-dioxid, dietil-éter és etán esetében is. A TPD eredmények tükrében mennyiségi kiértékelést is végeztünk. A fő termékek százalékos megoszlása, közelítőleg egy monoréteg etanol bomlását követően: 18 % etén, 12 % acetaldehid és 44 % CO. A maradék etoxi nagy része teljes disszociációt szenved és felületi szén és hidrogén keletkezik.

A szobahőmérsékletű (300 K) TPD méréseink eredményei csak kissé térnek el az alacsony hőmérsékleten tapasztaltaktól. A H_2 deszorpció csúcsmaximuma 416 K-re tolódott és kissé változott a metán ($T_m=396$ K-re) és etén ($T_p=402$ K-re) deszorpciója, továbbá egyértelmű bizonyítékot nyertünk acetaldehid keletkezésére az ezen a hőmérsékleten végzett etanol adszorpció után.

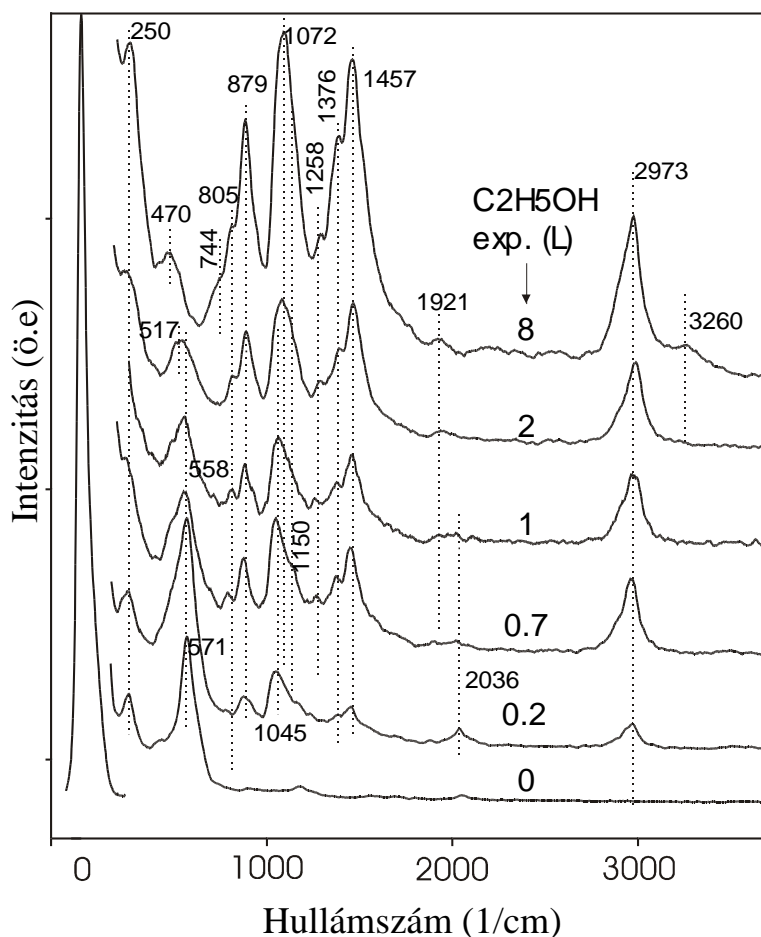


19. ábra (A) Etanol {M31}, (B) hidrogén {M2}, (C) etén {27} és a (D) metán {16} deszorpció spektrumai az etanol expozíció függvényében $Mo_2C/Mo(100)$ felületen 100 K-en végzett etanol adszorpció után.

5.1.3 HREELS eredmények

A TPD eredmények segítségével kapott információkból megtudhattuk, milyen termékek milyen hőmérsékleten keletkeznek etanol adszorpcióját követően a korábbi fejezetekben részletesen vizsgált karbid felületen. Mielőtt a lejátszódó reakciók mechanizmusainak

tárgyalására rátérnénk, tekintsük át a kapott HREELS eredményeket, amelyek segítségével reményeink szerint a reakciók közttermékeit is azonosíthatjuk. A tiszta Mo₂C/Mo(100) felületről felvett spektrumon jól kivehető az általunk a karbid Mo-C rezgéséhez rendelhető 571 cm⁻¹-es sáv. Etanol adszorpció hatására (0.7 L) tapasztalt veszteségek 100 K-en a következők voltak: 558, 805, 879, 1045, 1258, 1376, 1457 és 2973 cm⁻¹. Az expozíció növelésével a csúcsok intenzitása fokozatosan nőtt, pozíciójuk azonban csak kis mértékben változott.



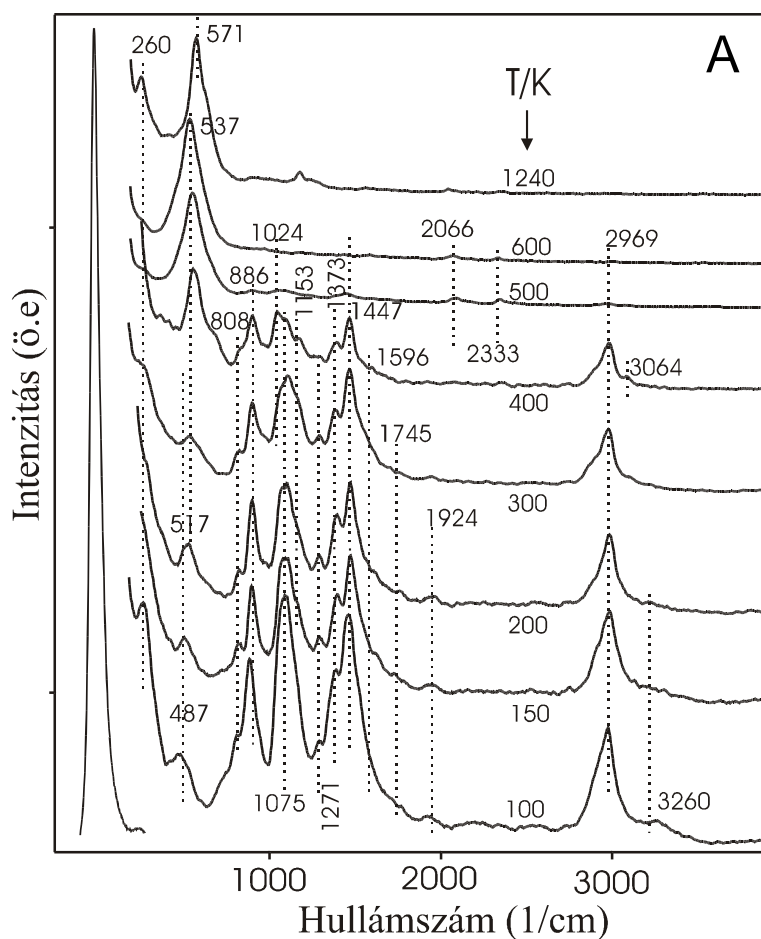
20. ábra A Mo₂C/Mo(100) felületről 100 K-en készült HREEL felvétel az etanol expozíció függvényében

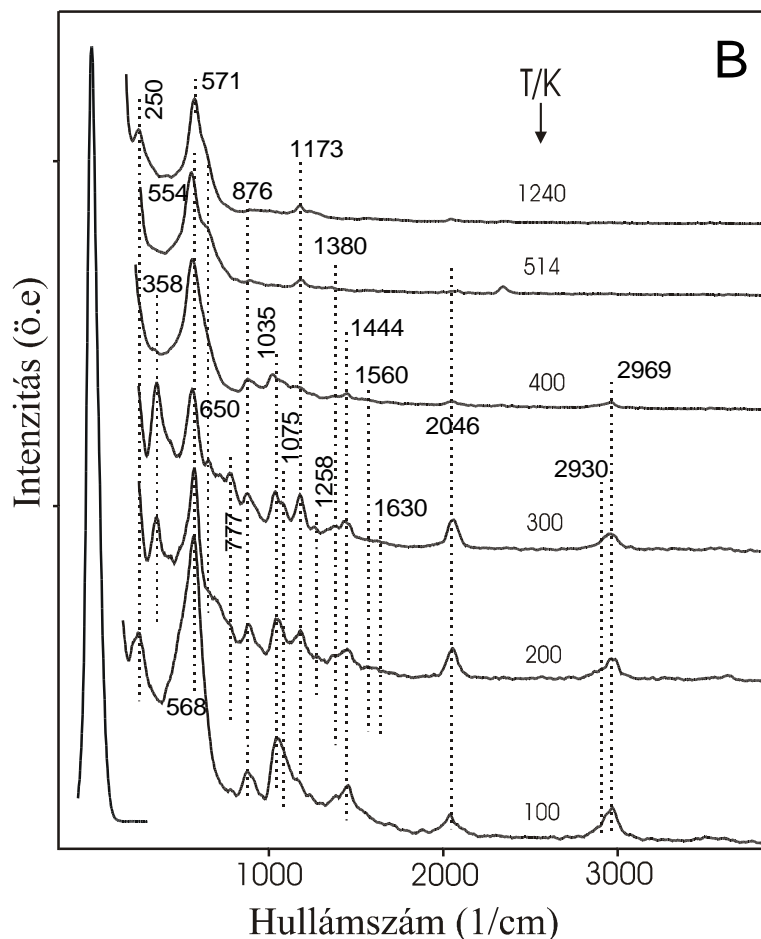
Az általunk vizsgált legmagasabb expozíciót (8 L) követően megfigyelhető veszteségek: 470, 879, 1072, 1376, 1457, 2973 és 3260 cm⁻¹ (20. ábra).

A felületkémiában előszeretettel alkalmazott módszer a felületi reakciók befagyasztása, annak érdekében, hogy a lejátszódó reakciók elemi lépéseit különböző hőmérsékleteken tanulmányozhassuk. A módszer menete, hogy a 100 K-en létrehozott adszorpciós réteget lépésenként magasabb és magasabb hőmérsékletre fűtjük és ezen a hőmérsékleten végzett kezelés

(10 s) után a felületet a lehetőségekhez mérten nagyon gyorsan visszahűtjük. Az így nyert “befagyasztott” réteg az alkalmazott felfűtési hőmérsékleten jelenlévő felületi csoportokat teszi kimutathatóvá az alkalmazott spektroszkópai módszerrel.

A 8 L etanollal történő kezeléskor kialakult adszorpciós réteg felfűtése 200 K-re a 3260 cm^{-1} -es sáv eltűnését okozta és a kezdetben $\sim 470 \text{ cm}^{-1}$ -nél jelentkező sáv fokozatosan tolódott a végső 537 cm^{-1} -es hullámszám érték felé. A 21.A ábrán látható, hogy már a 150 K-re való felfűtés hatására egy váll fejlődik ki 1153 cm^{-1} -nél, amely még kifejezettebben megfigyelhető a 300-400 K-re történő fűtést követően.





21. ábra A felfűtés hatása a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen (A) 8 L és (B) 0.2 L etanol adszorpciójával 100 K-en létrehozott felületi formákra

A szobahőmérsékletre felfűtött mintán egy váll is megjelent 1024 cm^{-1} -nél, de más figyelemreméltó spektrális változást nem észleltünk 300 K-ig. Magasabb hőmérsékleten azonban az 1075 cm^{-1} -nél tapasztalt sáv és minden, korábban 100 K-en megfigyelt, sáv intenzitása drasztikusan csökkent, ezek 500 K-en már teljesen el is tűntek, csupán a 260 és az 537 cm^{-1} -es sávok voltak jelen a spektrumon.

Valamivel eltérő képet kaptunk, ha 100 K-en csak 0.2 L etanolt adtunk a tiszta $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre, majd a hőmérséklet hatására végbemenő változásokat követtük (21. B ábra). Egy intenzív sávot figyelhettünk meg 1035 cm^{-1} -nél, intenzitása a felfűtést követően is végig nagyobb volt mint az 1075 -nél tapasztalt elnyelésé, amely az alkalmazott borítottság mellett csak 300 K-tól indult fejlődésnek. 250-300 K-en további sávok jelentek meg 650 és 1630 cm^{-1} -nél; ez utóbbi elnyelés magasabb hőmérsékleten már nem volt jelen, ellentétben a 650 cm^{-1} -es sávval, ami vállként egészen 514 K-ig megfigyelhető volt. Koel B.E. és csoportja

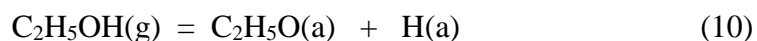
acetaldehid adszorpcióját Pt(111) felületen vizsgálták [105]. A 150-300 K-es hőmérséklettartományban az 1647 cm^{-1} -nél megjelenő rezgést kemisorbeált CH_3CHO -hoz $\{\nu(\text{CO})\}$ rendelték. A 2046 cm^{-1} -es sáv szintén megtalálható volt a spektrumon, intenzitása a hőmérsékletemelés hatására ugyancsak nőtt.

A HREEL kísérletekben megfigyelhető veszteségi sávok könnyebb azonosítása érdekében a 3. táblázatban az etanol és más felületi csoportok, amelyek képződése feltételezhető volt az adszorbeált etanol felületi disszociációjának eredményeképpen, jellemző vibrációit összegyűjtve találhatjuk meg. [46,60, 106,107]

5.2 Eredmények értékelése

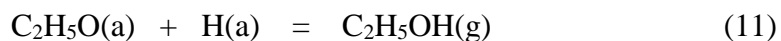
5.2.1 Etanol adszorpciója

Vizsgálataink alapján megállapítható, hogy az etanol monoréteges borítottságig állandó, nagy megtapadási valószínűséggel adszorbeálódik a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen. A 100 K-es etanol adszorpciót kísérő kilépési munka változása azt is jelezte, hogy a felületen adszorbeált molekularészeknek kifelé ható pozitív dipólusmomentuma van. A felületen megkötődött etanolt, TPD eredmények alapján, egy kemisorbeált (β) és egy kondenzált rétegre (α) oszthatjuk, a deszorpciós energia értékeket $85,6$ és $40,1\text{ kJ/mol}$ -nak találtuk. A 100 K-en felvett HREEL spektrumok alapján azt is megállapíthattuk, hogy az etanol disszociatíven adszorbeálódik a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen már 100 K-en, etoxi és hidrogén keletkezése közben.



Tekintve, hogy az adszorbeált etanol és az etoxi vibrációs sávjai közt alig van eltérés, nem egyszerű feladat megkülönböztetni őket a felületen [46,60,107,108,109]. Meggyőző bizonyíték lehet a disszociatív adszorpció melletti állásfoglaláshoz a 3260 cm^{-1} -es sáv eltűnése kis borítottságoknál, amelyet mint a hidroxci csoport vegyértékrezgését ($\nu(\text{OH})$) azonosítottuk. Azokban az esetekben volt tapasztalható az említett veszteségi csúcs jelenléte, amikor $8,0\text{ L}$ vagy annál nagyobb etanol expozíciókat alkalmaztunk. TPD spektrumokkal való összevetés alapján ez már olyan borítottságnak felel meg, amikor a kondenzált réteg már jelen volt (19. ábra). Ha

mindezek alapján összegezzük a két módszer eredményeit, arra a következtetésre juthatunk, hogy a TPD spektrumokban magasabb hőmérsékleten tapasztalt etanol deszorpciós csúcs az etoxi és a hydrogen rekombinációjához rendelhető:

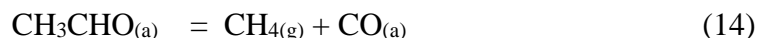
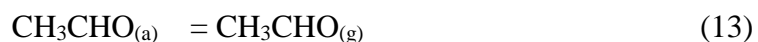
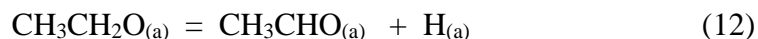


5.2.2 Az adszorbeált etanol reakciói

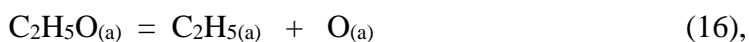
A felfűtések során nyert HREEL spektrumok tanúsága szerint az adszorbeált etanol α és β formái mellett stabilisan adszorbeált etoxival (γ) is számolnunk kell a felületi reakciókban, azonban ezek a csoportok csak az etanol deszorpciója után bomlanak el különféle termékekké. Az egyik lehetséges termék az etén, amelynek deszorpcióját $T_m=440$ K-en tapasztaltuk (19. ábra). Ellenőrző TPD kísérleteket is végeztünk etén tiszta $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen történő adszorpciójával. Az etén deszorpciós csúcsmaximuma tiszta felületen $T_m=182$ K-nek adódott és ez alapján egyértelművé vált, hogy etén képződése etanolból reakció limitált folyamat, tehát a deszorpció hőmérsékletét a képződés határozza meg. Hasonló eredményt kaptunk az adszorbeált etoxi vegyületekből képződött metán kapcsán, ahol az etanol adszorpcióját követően tapasztalt $T_m=430$ K-es deszorpciós csúcsmaximummal szemben a tiszta felületre adszorbeált metán alacsonyabb hőmérsékleten ($T_m=132$ K) deszorbeálódott. Ezzel ellentétben a hidrogén valószínűsíthetően deszorpció limitált folyamatban képződött, tekintve hogy az etanol adszorpciója intenzitásnövekedést ugyan okoz a hidrogén TPD spektrumában a háttérből származó hidrogén deszorpciójához képest, de nem történt deszorpciós hőmérséklet változás. (19.D ábra). Szénmonoxid esetében sokkal bonyolultabb összefüggést figyelhettünk meg. HREEL spektrumokon 2046 és 1924 cm^{-1} -nél tapasztaltunk CO-ra utaló elnyelést az etanol adszorpciója során, melyek intenzitása 350 K-en nagymértékben csökkent, vagy el is tűnt (21.A és B ábra). TPD méréseinkben nem tapasztaltuk a CO deszorpcióját a felületről ebben a hőmérsékleti tartományban, így arra következtethetünk hogy a szén-monoxid 300 - 350 K-en disszociált, felületi szén és oxigén képződése közben. A molekuláris CO a szén és oxigén felületi rekombinációját követően 900 K feletti hőmérsékleten deszorbeálódott. Az említett mechanizmust támaszthatja alá a felfűtési HREEL spektrumokon (21.A ábra) az 537 cm^{-1} -es sáv jelenléte 250 - 600 K között, amely a Mo-O rezgéshez rendelhető (3. táblázat). Korábban a csoportban végzett, CO adszorpcióját intenzíven vizsgáló kísérletekben, 328 - 460 K-en

molekuláris és az említett rekombinációs mechanizmus alapján 960 és 1060 K-en tapasztaltak CO deszorpciót Mo₂C/Mo(100) felületen [71]. Miként korábban több alkil-jodid disszociációja esetében is [59-63,94], az etanol disszociatív adszorpciója esetében és további reakcióit tekintve is a Mo és/vagy a szén-hiányos helyeket tartjuk az aktív centrumoknak a felületen.

Az említett termékek kepződését tekintve a következő elemi felületi lépéseket írhatjuk fel:



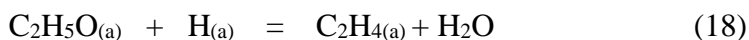
Az etén képződése arra utal, hogy az O-H kötés szakadása mellett számolnunk kell az etanolos C-O kötés bomlásával is, melynek következtében C₂H₅ felületi molekularész keletkezik:



ami Mo₂C felületen könnyen disszociál eténné:



Lehetséges reakcióút az etén képződésére az etoxi bomlása:



Az elmúlt néhány évben a kutatócsoport vizsgálatai kiterjedtek az etil-jodid disszociációjából származó etén vizsgálatára is fém egykristályok és Mo₂C/Mo(100) felületen is [60]. A kísérletekben azt találták, hogy az etén dehidrogéneződése C-C kötés és ezáltal keletkező CH_x képződése nélkül végbemegy. Ez lehet az oka, hogy metán képződésre utaló jeleket akkor nem találtak. Jelen esetben az etanol adszorpcióját követően a metán egy olyan reakcióúton kepződhet (14. egyenlet), amely nem tartalmazza az etén formát.

Szeretnénk megemlíteni, hogy TiC(100) és VC(100) felületen adszorbeált etanol és/vagy etoxi disszociációjának fő deszorbeálódó terméke az etén volt [46]. Metán keletkezéséről nem számoltak be ezeken a felületeken végzett kísérletek leírásában. Érdekes jelenség ugyancsak, hogy C/W(111) és C/W(110) karbid felületeken metanol adszorpcióját követően a metánformán keresztüli reakcióutat tapasztaltak, azonban C/Mo(110) felületen ez az út nem volt bizonyítható [110].

3. táblázat Az etanolra és a felületen képződő lehetséges termékekre jellemző vibrációs sávok

Vibrációs módok	IR CH ₃ CH ₂ OH IR gáz fázis [106]	C ₂ H ₅ OH VC(100) felületen [46]	C ₂ H ₅ OH TiC(100) felületen [46]	C ₂ H ₅ OH Mo ₂ C/Mo (100) felületen Ta=100 K Jelen munka	C ₂ H ₅ OH Mo ₂ C/Mo (100) felületen Ta=100 K Jelen munka	C ₂ H ₅ O(a) Cu(100) felületen [107]	C ₂ H ₅ (a) Rh(111) felületen [106]	di-σ-C ₂ H ₄ Mo ₂ C/ Mo(110) felületen [60]
ν(OH)	3676			3260				
ν _a (CH ₂)					3064			3010
ν _a (CH ₃)	2989			2973	2969	2970		
ν _s (CH ₃)	2943	2935	2915	2930	2930	2860	2910	
ν _s (CH ₂)	2900							2935
ν(CO)					1630			
δ(CH ₂)	1490							
δ _a (CH ₃)	1452	1465	1430	1457	1447	1450	1420	
δ _s (CH ₃)	1394	1300	1370	1376	1373	1380		
CH ₂ -ollózó								1395
δ(OH)	1241			1258				
(CH ₂ -bólogató) _s					1173			1180
ω(CH ₂)					1153		1150	
ν(CO), ν _a (CCO)	1089	1050	1060	1072	1075	1030		
ρ(CH ₃), ν(CC)	1033				1035		940	1035
τ (CH ₂) _s								905
ν(CC), ν _s (CCO), ρ(CH ₃)	885	876	875	879	876	870	850	
γ(CH ₂)	801			805	777			
ρ(CH ₂)					650			635
δ(CCO)	419			470	487	470		
γ(M-C)					571			
ν _s (MC),							395	380
ν(felület-OR)		383	340		358			
ν(M-O)					537	270		

Az irodalomban talált eredmények és kísérleteink is azt jelzik, hogy az adszorbeált etoxi és metoxi reakcióútjai karbid felületeken nagymértékben függenek a karbid szerkezetétől és a fém természetétől. Az irodalmi bevezetőben feltárt vita (2.4. fejezet) tükrében nem tudjuk kizárni esetünkben sem a C-O kötés szakadását, amelynek következtében egyfajta bimolekulás reakcióban a szomszédosan adszorbeált etanol molekulákból képződnek az etoxi és etil csoportok, hasonlóan a metanol esetében tapasztaltakhoz.

Ezt a megfontolást követve szeretnénk volna azonosítani az etanol felületi disszociációjából származó etil csoportokat. Nem volt könnyű feladatunk, tekintve a C_2 molekulák vibrációi közti hasonlóságokat. Összehasonlítva az etanol 100 K-es adszorpcióját követően kapott és a C_2H_5 vibrációs sávjait (3. táblázat), arra a következtetésre jutottunk, hogy egyedül az $1153-1173\text{ cm}^{-1}$ -nél tapasztalt veszteség jellemző kizárólag a C_2H_5 formára. Ez a csúcs jól megfigyelhető a felfűtési spektrumokon (21.A és B ábra) és ugyancsak megtalálható alacsony etanol borítottságok esetén. Feltételezéseink szerint ennek a veszteségi sávnak a jelenléte bizonyíték lehet a C_2H_5 jelenlétére, egyúttal az etanolos C-O kötés szakadására is.

További felületi termékeket is azonosíthattunk a felfűtési vizsgálatok során kapott eredményeknek köszönhetően. Az $\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ -nél fejlődő sáv (21. ábra), továbbá a kis vállként megfigyelhető 650 cm^{-1} -es sáv valószínűsíthetően di- σ -etilén felületi forma képződésére utal (3. táblázat).

6. Kálium hatásának vizsgálata felületi alkil-csoportok stabilitására Mo₂C/Mo(100) felületen

6.1 Kálium adszorpciója tiszta felületen

Az eredmények értékelése előtt érdemes összefoglalni a kálium és a Mo₂C/Mo(100) felület kölcsönhatásáról meglévő információinkat [71,72]. Részletesebb irodalmi áttekintést a 2. fejezetben találhatunk a kálium különböző molekulák felületkémiai reakcióira gyakorolt hatásáról.

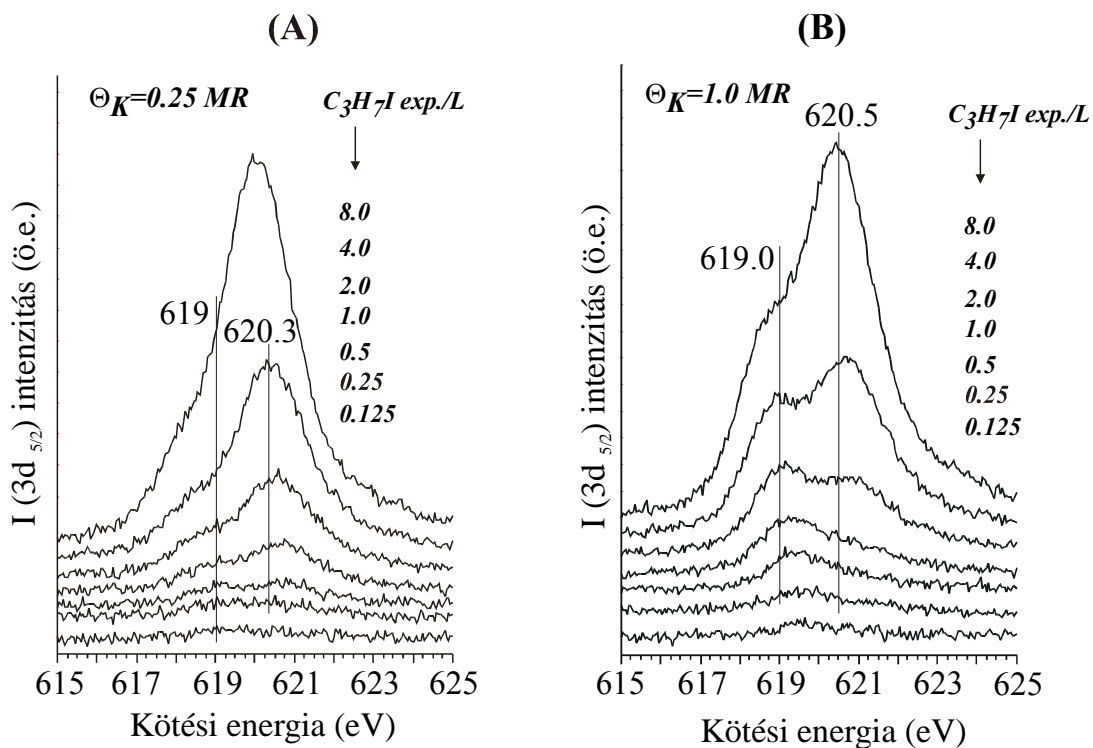
Abban az esetben, ha az adalékanyag (kálium) ionizációs energiájánál a fém kilépési munkája nagyobb, az adalékanyag elektront ad át a fémfelületnek. A megváltozott elektronsűrűségű fémfelületen az adszorpció és a felületi reakciók az adalékanyagtól távolabbi helyeken is másként játszódnak le, mint a tiszta felületen. Ha az adalékanyag nagyobb mennyiségben van a felületen, illetve ha egy molekula közvetlenül mellé adszorbeálódik, akkor az adalékanyag a „hosszú távú” kölcsönhatáson felül, közvetlenül az adszorbeált molekulákkal is kölcsönhatásba léphet. A kálium felületi adszorpciója is jelentős csökkenést okoz a Mo₂C/Mo(100) felület kilépési munkájában, a maximum csökkenés ($\sim 3.3 \pm 0.15$ eV) $\theta_K = 0.85$ MR-nél volt. Ennél nagyobb borítottságok esetén a kilépési munka gyakorlatilag változatlan volt. Mindez a káliumtól származó, a Mo₂C-ra irányuló jelentős töltésátadást jelez, továbbá fokozatos semlegesítődést a monoréteg és annál nagyobb borítottságok esetén. A kilépési munka mérések és XPS eredmények alapján ugyancsak megállapítható, hogy a kálium kis borítottságoknál ionos, nagyobb borítottságok esetén fém formában van jelen a felületen. A fém kálium kötési energiája 294,7 eV (2p_{3/2}) és 297,4 eV (2p_{1/2}), mely a jelentős töltésátadás hatására káliummal adalékolt Mo₂C felületen alacsonyabb kötési energiák felé tolódik (293,5 és 296,1 eV) [71,72].

6.2 A C_3H_7I adszorpciója

A heterogén katalitikus szintézisreakciók mechanizmusának feltérképezése szempontjából különleges jelentőséggel bír az alkil-csoportok jól definiált felületeken végbemenő kémiai átalakulásainak jellemzése. Ezeknek a csoportoknak az előállítása UHV körülmények között prekursor molekulák, többnyire alkil-jodidok, segítségével történik [111]. A Mo_2C hidrogénezési és dehidrogéneződési folyamatokban [17], továbbá az aromatiszációs reakciókban mutatott különleges katalitikus aktivitása motivált bennünket a C_1 - C_4 alkil-csoportok karbidizált Mo egykristály felületen való tanulmányozásában [59-63]. A vizsgált rendszerekben a jellemző reakcióút a kiindulási alkil-csoportok diszproporciós reakcióiban képződő alkán és alkén keletkezése, továbbá hidrogén képződése és a felületi szén lerakódása volt tapasztalható. Az alkil-csoportok kapcsolódási reakcióit csak néhány esetben figyelhettük meg, kis mennyiségű kapcsolási termék keletkezése mellett. Mindezek alapján a korábban vizsgált $Mo_2C/Mo(100)$ rendszerben fontosnak tartottuk megvizsgálni a felületre adszorbeált kálium hatását a különböző alkil-fragmentek stabilitására. A szénhidrogén csoportok reakcióit a következőkben a C_3H_7 példáján követjük nyomon, az egyes esetekben összehasonlítva a megegyező illetve kiemelve a K hatására előálló eltérő viselkedést.

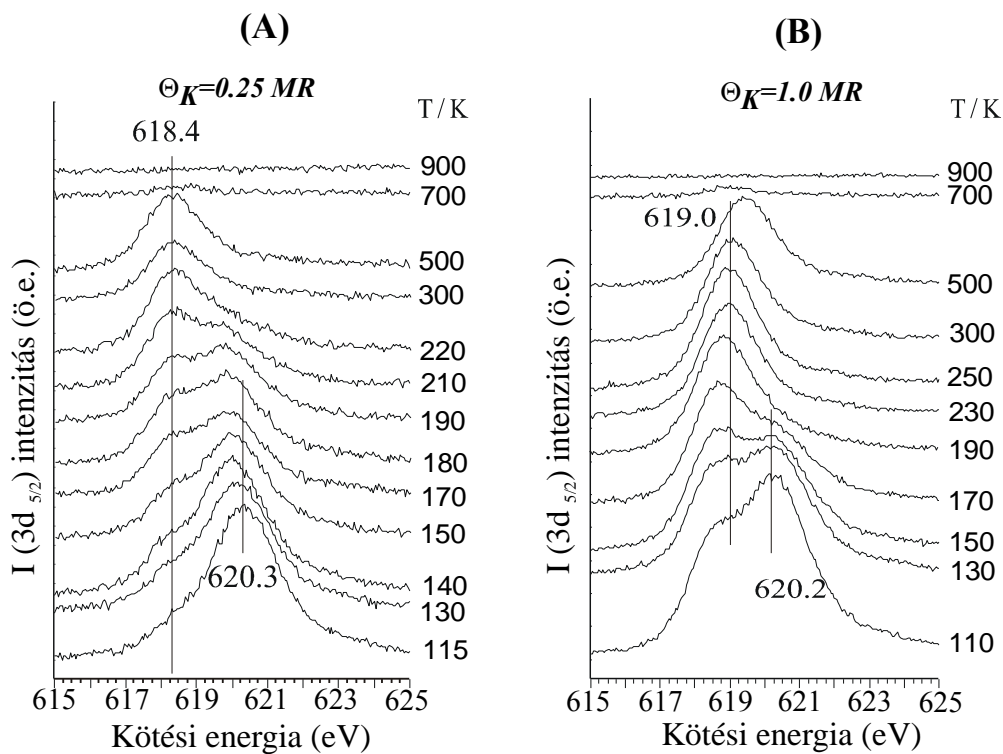
6.2.1 XPS mérések

A propil-jodid adszorpcióját a 100 K-re hűtött $Mo_2C/Mo(100)$ felületen $\theta_K=0.25$ és 1.0 MR kálium-borítottságnál követtük a $I(3d_{5/2})$ XPS csúcs intenzitásának segítségével. A kisebb kálium borítottság ($\theta_K=0.25$) esetén 0.5 L-os C_3H_7I expozícióig két, egymással megegyező intenzitású komponensből álló (~ 619 eV és ~ 620.3 eV) széles csúcs fejlődött (22.A ábra). Az expozíció további növelésével az utóbbi csúcs megerősödött és uralkodóvá vált a spektrumban 620.3 eV-nál.



22. ábra Mo₂C/Mo(100) felület XP spektrumai a C₃H₇I expozíció függvényében 100 K-en.

(A) $\theta_K = 0.25$ MR és (B) $\theta_K = 1$ MR



23. ábra Felfűtés hatása a 100 K-en 4 L C₃H₇I-dal dozált Mo₂C/Mo(100) felületről készült

XPS I(3d_{5/2}) spektrumaira (A) $\theta_K = 0.25$ MR és (B) $\theta_K = 1$ MR borítottság mellett.

A kálium-borítottság növelésével a 619.0 eV-os csúcs volt a domináns egészen 2 L propil-jodid borítottságokig, majd nagyobb expozícióknál az addig csak vállként jelentkező 620.5 eV-os sáv jelentős intenzitásnövekedésének köszönhetően egyértelműen fő összetevővé vált (22.B ábra). A teljes $I(3d_{5/2})$ csúcsterület a C_3H_7I expozíció függvényében alapvetően független a kálium-borítottságtól, ami a reakció során állandó megkötődési valószínűséget feltételez. Csúcsfelbontást követően a 619.0 eV-os sáv alapterületeit ábrázolva a kálium borítottság függvényében, 8 L-os C_3H_7I expozíció mellett, közel lineáris görbét kaptunk.

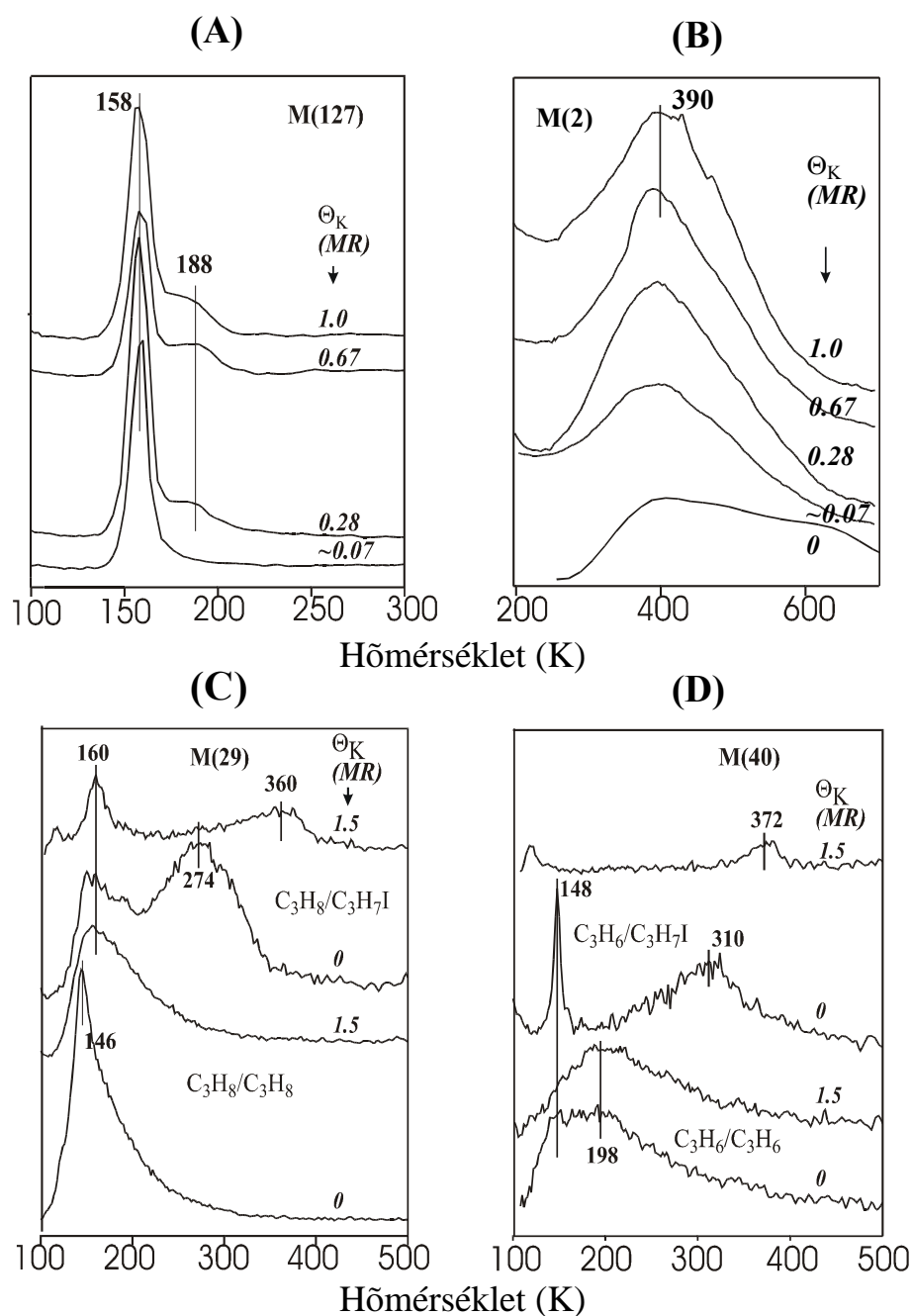
A felfűtés hatását, 4 L C_3H_7I expozícióját követően, a fenti kálium borítottságok mellett vizsgáltuk és a kapott görbéket a 23. A és B ábrán mutatjuk be.

$\theta_K=0.25$ borítottságnál a 620.3 eV-os csúcs ~ 220 K-en eltűnik, közben egy kis energiájú sáv jelenik meg már 130K-nél, mely tovább fejlődve a propil-jodid expozíció hatására 220K felett uralkodóvá válik és csak 700 K-nél magasabb hőmérsékleten csökken intenzitása a kimutathatósági szint alá.

1 MR-es kálium-borítottságnál a nagyobb energiájú csúcs 190 K-ig a spektrum uralkodó összetevője, míg a 619.0 eV-os csúcs egészen 700 K-ig megfigyelhető az ábrán.

6.2.2 TPD vizsgálatok

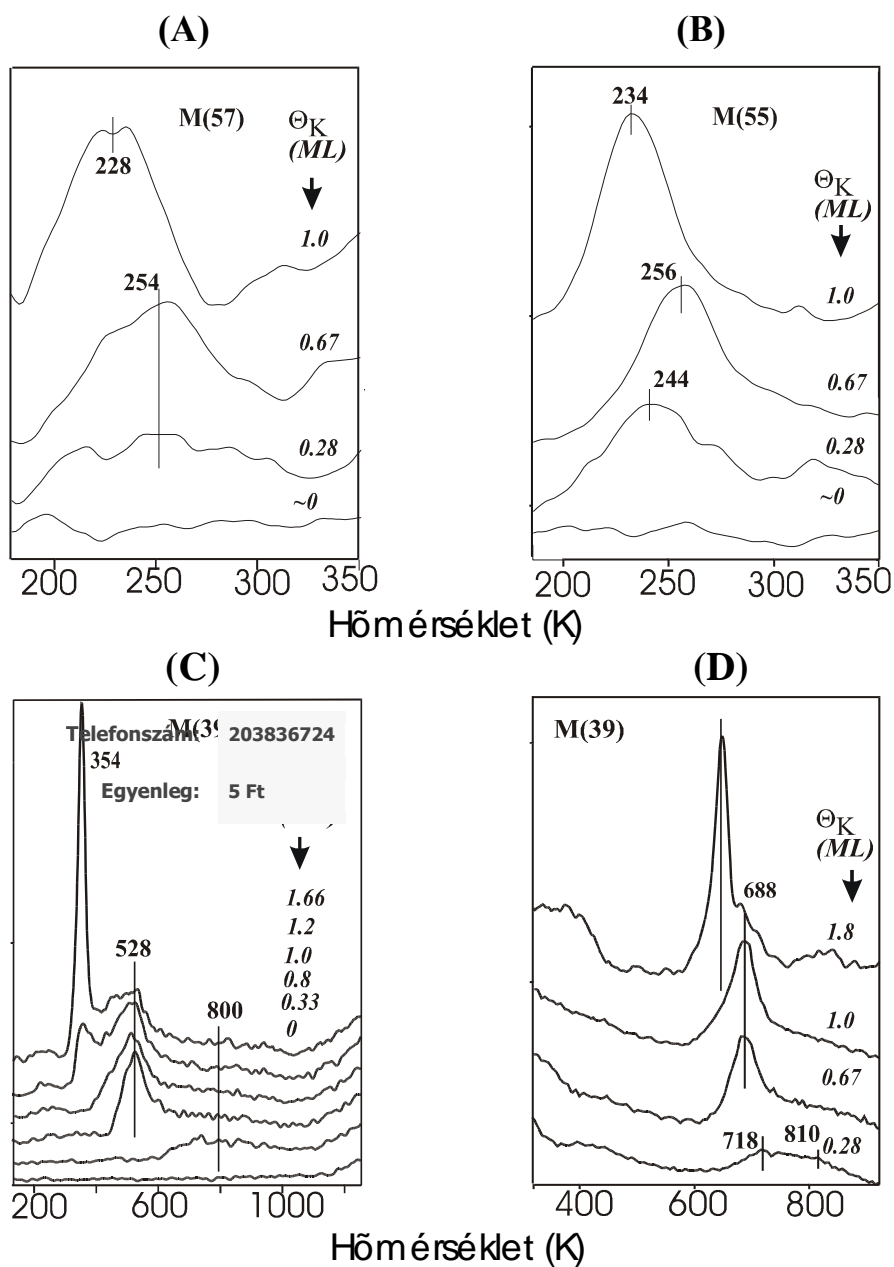
A C_3H_7I ($m/e=127$ tömegszámánál követve) és a különböző termékek termikus deszorpciós spektrumát ábráztuk a káliumborítottság függvényében a 24. ábrán. Az anyamolekula deszorpcióját 158-160 K-es csúcsmaximummal jellemezhetjük a tiszta Mo_2C -on. Korábbi méréseinknél tiszta felületen nem tapasztaltunk propil-jodid deszorpciót 200 K feletti hőmérsékleten [60]. A csúcsok pozíciója gyakorlatilag változatlan maradt a káliummal adalékolt felületen, továbbá egy új deszorpciós állapot jelentkezett $T_m=188$ K-en (24. A ábra). A hidrogénhozam némi mennyiségi növekedést mutatott a tiszta felülethez képest és egy $T_m=390$ K-es asszimetrikus csúccsal jellemezhető (24.B ábra). A C_3H_7I fő reakciótermékei, a propán és a propén a tiszta Mo_2C felületről $T_m=274$ és 310 K-es csúcsmaximummal deszorbeálódnak (24.C és D ábra).



24. ábra (A) Propil-jodid {M127}, (B) hidrogén {M2}, (C) propán {29} és a (D) propén {40} deszorpciós spektrumai 8 L C_3H_7I 100 K-es adszorpcióját követően tiszta és káliummal adalékolt $Mo_2C/Mo(100)$ felületről.

Nagy káliumborítottságnál a C_3H_7I disszociációjából származó propán és propén magasabb, $T_m=360$ és 372 K deszorpciós csúcshőmérséklettel jellemezhető. Összehasonlítás kedvéért a C_3H_8 és C_3H_6 adszorpciója után kapott deszorpciós görbéket is ábrázoltuk (24.C és D

ábra). A deszorpciós hőmérséklet értékek ($T_m=146$ és 198 K) csak kissé változnak kálium hozzáadására.



25. ábra (A) hexán {M57} és (B) hexán {M55} TPD spektrumai 8 L propil-jodiddal 100 K-en dozált Mo₂C/Mo(100) felületről a kálium borítottság függvényében.

Kálium deszorpció a tiszta (C) és a K+ C₃H₇I tartalmú (D) felületi rétegről.

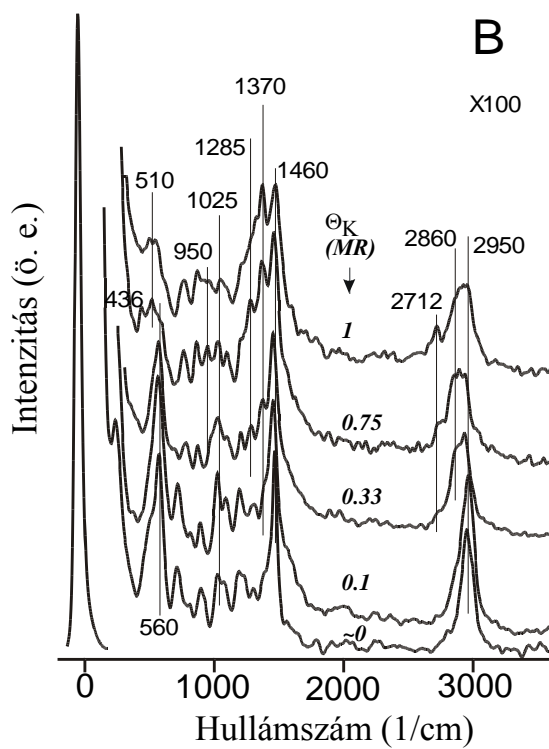
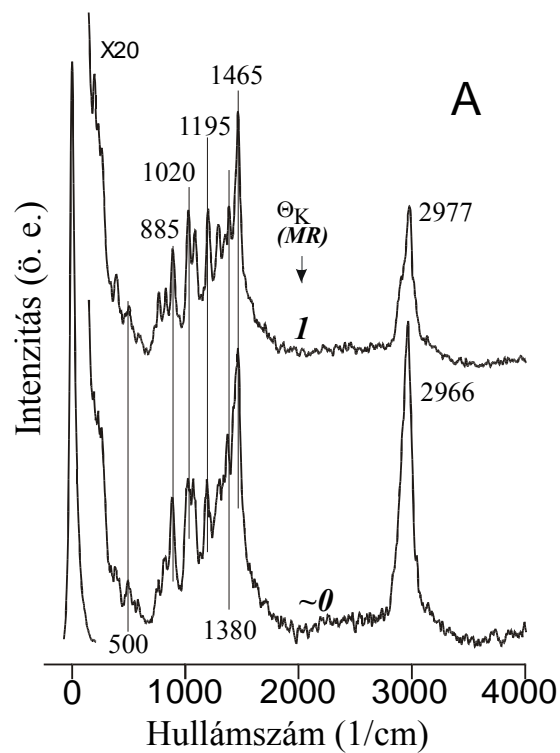
A három szénatomból álló felületi csoportok összekapcsolódásából származó termékek, úgymint a hexén ($m/e=55$) és a hexán ($m/e=57$) szintén detektálhatóak voltak, továbbá a $T_m \sim 230$ - 250 K-nél kialakuló deszorpciós csúcs intenzitása a kálium-borítottság növelésének hatására nőtt (25.A és B ábra).

Minden esetben a kálium deszorpcióját is követtük a 39-es tömegszámnál. A megfigyelés nemcsak a K koncentrációk ellenőrzése miatt, hanem a reakciók követése szempontjából is fontos volt. A tiszta $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen, a kálium borítottság növelésével a kis borítottságnál tapasztalt 800 K-hez képest egyre alacsonyabb hőmérsékletre tolódik az $M(39)$ -re kapott deszorpciós maximum a TPD spektrumon. A kálium esetében tapasztalt deszorpciós tulajdonságokat nagymértékben befolyásolja a propil-jodid adszorpciója. A monorétegre jellemző ~ 528 K-es csúcsmaximum adszorbeált $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ jelenlétében 688 K-re tolódott (25.D ábra). Sokkal drámaibb változás tapasztalható $\theta_K \sim 1.7$ -nél. A kálium multiréteg $T_m=354$ K-en deszorbeálódik a tiszta felületről, azonban nagy kálium-borítottságnál a multirétegre jellemző csúcs teljesen eltűnik a spektrumról $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ jelenlétében és az uralkodó deszorpciós csúcs ~ 648 K-re tolódik (25.D ábra).

6.2.3 HREELS eredmények

A 26. ábrán a tiszta $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen 100 K-en adszorbeált $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ (8 L) HREEL spektrumát tekinthetjük meg. Veszteségi csúcsok jelentek meg 885, 1020, 1195, 1380, 1465 és 2966 cm^{-1} -nél. A káliummal borított Mo_2C felületen 8 L propil-jodid expozíciót követően szinte teljes mértékben megegyező spektrumot kaptunk kis és nagy borítottságnál is. A $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ 0.4 L-os expozícióját követően némileg különböző képet kaptunk. $\theta_K=0.33$ és ennél nagyobb borítottságnál új csúcsok fejlődtek $436, 950, 1285, 1370, 2712$ és 2860 cm^{-1} -nél (26.B ábra).

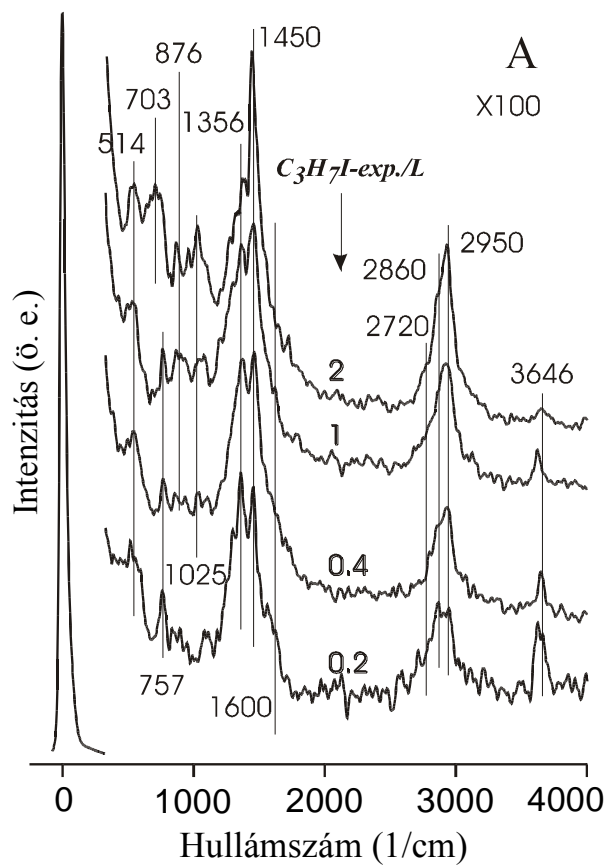
A propil-jodid expozíció hatását és a felfűtés okozta felületi változásokat $\theta_K=1.0$ MR-nél is megvizsgáltuk (27. ábra). Kis expozíciónál 514, 757, 1356, 1450, 1600, 2720, 2860, 2950 és 3646 cm^{-1} -nél figyelhetünk meg veszteségi sávokat. A 3636 cm^{-1} -es elnyelés a háttérből származó víz adszorpciójához köthető. Az expozíció növelésével a 703, 876, 1025, 1450 és 2950 cm^{-1} -es sávok intenzitása is nőtt, majd nagyobb expozícióknál (2 L) ezek voltak az uralkodó csúcsok a spektrumban (27. A ábra). Az adszorpciós réteg ~ 207 K-re való felfűtése a 750, 890,

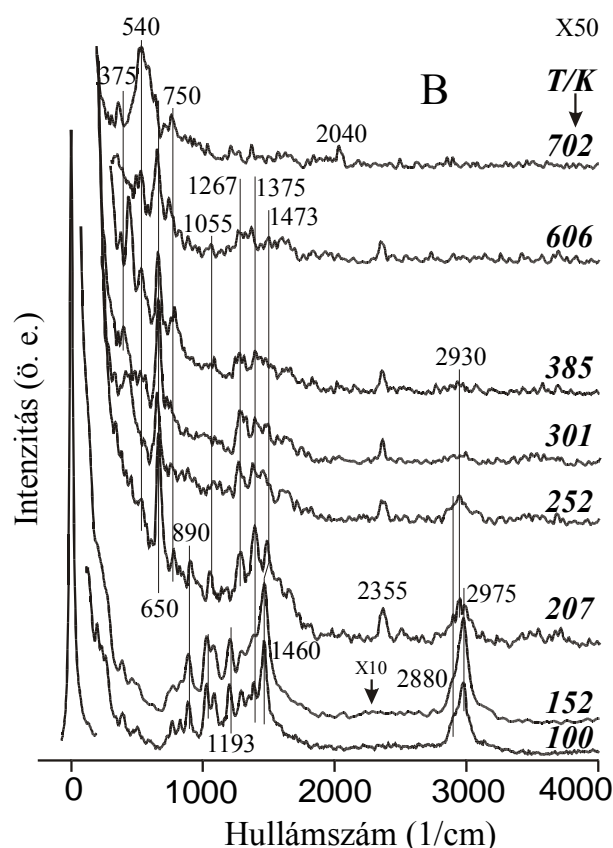


26. ábra (A) A tiszta és a káliummal adalékolt $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületre 100 K-en adszorbeált $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ -ről (8,0 L) 100K-en felvett HREEL spektrumok. (B) Θ_K hatása a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületről kis (0,4 L) $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ expozíciót követően felvett HREEL spektrumokra

1267, 1375, 1460 és a 2975 cm^{-1} -es csúcsok relatív intenzitásának nagymértékű csökkenését okozta (27. B ábra).

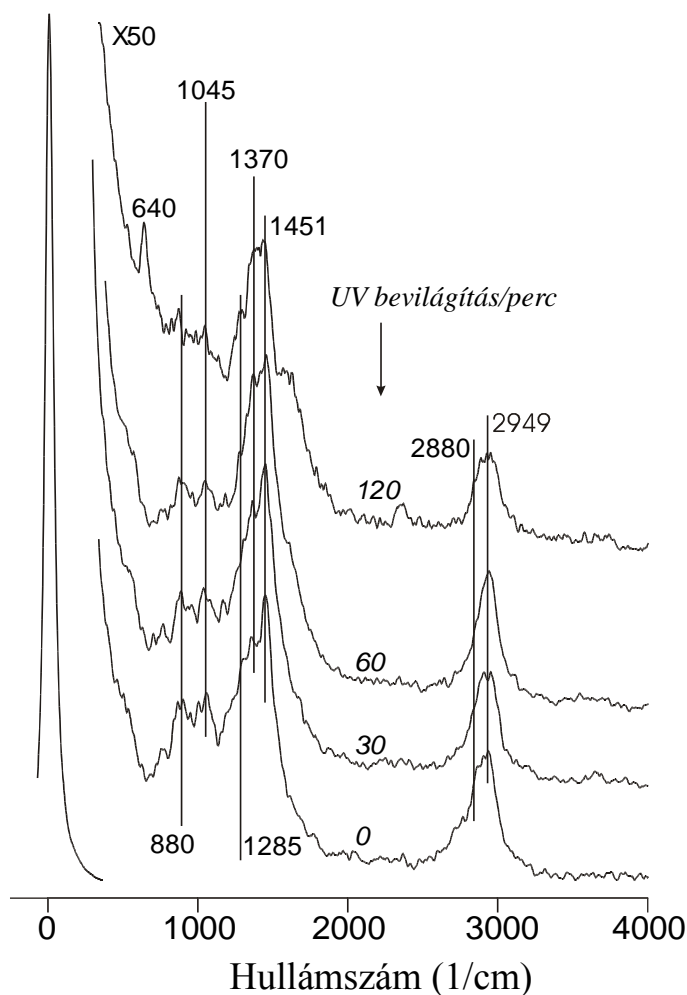
Új sávok jelentek meg azonban 370 és $\sim 650 \text{ cm}^{-1}$ -nél, melyek egészen 600-700 K-ig voltak detektálhatóak. A 2355 cm^{-1} -nél megjelenő veszteségi sáv valószínűsíthetően a felületi CO_2 jelenlétére utal.





27. ábra C_3H_7I expozíció (A) és a felfűtés (B) hatása a 100 K-en 1 MR káliumot tartalmazó $Mo_2C/Mo(100)$ felületről felvett HREEL spektrumokra. A felfűtésnél 10,0 L C_3H_7I expozíciót alkalmaztunk.

Ultraibolya fénnel történő (UV) bevilágítás hatását is tanulmányoztuk a 2.0 L propil-jodid expozíciónak kitett felületen 100 K-en. A vizsgálatok célja az volt, hogy a fotolízissel elősegítsük a C-I kötés szakadását, ezáltal megnövelve a C_3H_7 koncentrációját a felületen 100 K-en, amely hőmérsékleten korábban vizsgált körülmények között a propil-jodid csak elhanyagolható mértékben disszociált a tiszta felületen. Ahogy az a 28. ábrán megfigyelhető, a bevilágítás hatására az 1370 és 2880 cm^{-1} -es csúcsok relatív intenzitása megnőtt és 120 perc UV expozíciót követően egy új éles sáv is megjelent 640 cm^{-1} -nél.



28. ábra Az UV bevilágítás hatása a $K^+ C_3H_7I$ réteget tartalmazó $Mo_2C/Mo(100)$ felületről felvett HREEL spektrumokra 100 K-en. Az adszorpcióhoz 2,0 L C_3H_7 expozíciót alkalmaztunk.

6.3 Az eredmények értékelése

6.3.1 C_3H_7I adszorpciója és disszociációja

TPD eredményeink szerint káliumot előzetesen a felületre adszorbeáltatva csak kissé befolyásoltuk a gyengén adszorbeált propil-jodid deszorpcióját, a csúcshőmérséklet gyakorlatilag ugyanaz maradt és a deszorbeálódó molekula mennyisége sem változott (24.A ábra). Mindössze a 188 K-nél megjelenő váll utal arra, hogy kálium hatására a propil-jodid egy kis része stabilizálódott a felületen. A kálium elektront ad át a Mo_2C felületre és az így megnövelt elektronkoncentráció lehet a stabilizáció oka. Platina felületen hasonló jelenséget találtak CH_3Cl és CH_3Br esetén is előzetesen a felületre vitt kálium hatására [112,113].

Az XPS eredmények tükrében megállapíthatjuk, hogy az erősebben kötött propil-jodid disszociációjára sokkal nagyobb hatást gyakorolt a kálium. Korábbi vizsgálataink alapján az atomosan adszorbeált jódra jellemző $I(3d_{5/2})$ XPS jel 618,4-619 eV-nál adódott, míg a 620.2-620.5 eV-os sáv a molekulárisan adszorbeált jódtartalmú molekulákra jellemző [59-63, 64-66]. A 21.A ábrán látható XPS spektrumok alapján a tiszta $Mo_2C/Mo(100)$ felületen adszorbeált propil-jodiddal ellentétben, káliumos felületen már 100 K-en megkezdődik a molekulák disszociációja, melynek mértéke nagyban függ a felület kálium-borítottságától. Alacsonyabb ($\theta_K=0.25$ MR-es) borítottságnál a C-I kötés szakadása kisebb mértékben ment végbe és csak kis C_3H_7I borítottságok esetén. Emelve az előzetesen adszorbeált kálium mennyiségét, $\theta_K=1$ MR-nél a disszociatív adszorpció még nagy borítottságoknál is domináns. A 22.B ábráról a disszociáció mértéke és a kálium borítottság közti lineáris összefüggés olvasható le.

Nagy C_3H_7I expozíció esetén azonban a disszociációhoz magasabb hőmérséklet szükséges, amit az is jelez, hogy $\theta_K=0.25$ MR-nél a molekulárisan adszorbeált C_3H_7I jele csak 240 K-en tűnik el (23.A ábra), illetve $\theta_K=1$ MR-nél a disszociációs hőmérséklet 190-210 K volt (23.B ábra). Összehasonlítva ezeket az értékeket a káliummentes felületen tapasztaltakkal, elmondható, hogy mintegy 50 K-el alacsonyabb hőmérsékleten, kis C_3H_7I expozíciókat alkalmazva azonban már 100 K-en is végbemegy a disszociáció a kálium hatására (~260 K volt tiszta mintán [61]). Ezt a propil-jodid molekula disszociációjára és reakcióira kifejtett hatást a $K+Mo_2C/Mo(100)$ rendszer elektronküldő sajátosságával magyarázhatjuk. Az adszorbeált C_3H_7I irányába megnövekedett elektrontranszfer parciális negatív töltést biztosít az adszorbeált C_3H_7I molekulának, aminek következtében az könnyebben disszociál.

A tiszta $Mo_2C/Mo(100)$ felületére adszorbeált propil-jodid vizsgálatokkor más fémeken tapasztalt eredményeket is számításba vettünk [64-66]. A propil-jodid a molekula valószínűleg a jód felőli végével kötődik a $Mo_2C/Mo(100)$ felülethez [60], továbbá a karbid réteg laza szerkezete lehetővé teszi a propil-jodid közvetlen Mo atomhoz való kapcsolódását, így a Mo-I kötés létrejöttét, amelynek erősségét a jód magas hőmérsékletű ($T_m=1050$ K) deszorpciója mutatja [61]. Nagy θ_K értékeknél, amikor a kálium főleg fém kálium formájában van jelen, nem hagyható figyelmen kívül a K és a jód közötti kölcsönhatás sem, amely szintén elősegíti a C-I kötés szakadását. A felületi ionos forma létrejöttét ($K^{\delta+}-I^{\delta-}$) a kálium deszorpciójának változása is jelzi (25.C és D ábra). A HREEL spektrumok részletekbe menő analízise is szolgálat számunkra

információkat a K és C₃H₇I reakciójában képződő KI forma létrejöttét illetően. A 26.B ábrán 207 K-es felfűtés hatására megjelenő ~375 és 650 cm⁻¹-es sávok a KI felületi fonon módusainak gerjesztéséből származhatnak (általában Fuchs-Kliwer módusnak nevezik) [114]. Ezek a jellegzetes csúcsok ugyancsak megjelentek a 100 K-en UV-fénnyel besugárzott felületi rétegről készült felvételeken (28. ábra). Feltevésünket erősíti, hogy a LiBr/Si(001) rendszerben n*320 cm⁻¹ energiáknál (n=1,2,3...) ugyanezen módusok voltak megfigyelhetőek [114]. A sávok megjelenése illetve a KI szigetecskék létrejötte megköveteli a C₃H₇ csoportok, a kálium és a jód diffúzióját a felületen. A lehetőség adott még ilyen alacsony hőmérsékleten is a kálium és a C₃H₇I reakciójakor keletkező viszonylag gyengén kötött, gerjesztett molekularészek vándorlására a felületen. A hajtóerő egy stabil felületi KI ionos forma létrejötte, amely magas hőmérsékleten esik szét a kálium és a jód egyidejű deszorpciójával (T_m= 648-688 K-es) (25.D ábra).

4. táblázat A folyadékfázisú és a multiréteg C₃H₇I jellemző rezgései (cm⁻¹)

Vibrációs Módok*	C ₃ H ₇ I Folyadék [115]	C ₃ H ₇ I Cu(111)-en Multiréteg Ta=120 K [67,68,116]	C ₃ H ₇ I Pt(111)-en Multiréteg Ta=90 K [67]	C ₃ H ₇ I Mo ₂ C/Mo(100)- on Multiréteg Ta=90 K θ _k ~0.07 MR jelen munka	C ₃ H ₇ I Mo ₂ C/Mo(100)-on Multiréteg Ta=90K θ _k =1 MR jelen munka
ν(C-I) (G)	503	510		500	500
ν(C-I) (T)	592	590			
	764	770			
ρ(CH ₂) (G)	816	850		885	885
ν(C-C)	1020	1030	1088	1020	1020
ω(CH ₂) (T)	1185	1195	1179	1195	1195
ω(CH ₂) (G)	1195				
δ _s (CH ₃)	1380		1377	1380	1380
γ(CH ₂) (T)	1428		1428		
γ(CH ₂) (G)	1435				
δ _a (CH ₃)	1456	1450	1457		
γ(CH ₂)	1460			1465	1465
ν _s (CH ₃)			2878		
ν(CH ₂)		2950	2941		
ν(CH ₃)		2950	2970	2966	2977

*(G) gauch konformáció (T) transz konformáció

Vibrációs Módok*	C ₃ H ₇ Cu(111)-en monoréteg T=180K [67]	C ₃ H ₇ Pt(111)-en T=175K [67]	C ₃ H ₇ Mo ₂ C/Mo(100)- on +1ML K T=100-160 K Jelen munka	di-σ-□C ₃ H ₆ Pt(111)-en T=90 K [117]	di-σ-□C ₃ H ₆ Mo ₂ C/Mo(100)- on T=250K Jelen munka	Propilidin Pt(111)-en T=275-350 K [117]
ρ(CH ₂) (G)			850			
ρ(CH ₃)						1041, 1079
ρ(CH ₂)				1015 n		
τ(CH ₂)				1037 n	1055	
ν (C-C)	1010	1088	1025			1104 k
ν(C-CH ₃)				1088 n		
ω(CH ₂) (T)	1150	1179				
ω(CH ₂)				1260 gy	1267	
δ(CH)				1309 gy		
δ _s (CH ₃)				1375 gy	1375	1374 gy
δ _s (CH ₃)	1360	1377	1370			
γ(CH ₂) (T)		1428				
δ _a (CH ₃)	1445	1457	1460			1450 k
γ (CH ₂)				1437 k	1473	1408 k
ν _s (CH ₃)		2871, 2889	2860			
ν(C _α H ₂)	2730		2712			
ν _s (CH ₂)				2830 gy		
2δ _a (CH ₃)						2860 k
2δ _a (CH ₃), □ ν _s (CH ₃)				2860 k		
ν(CH)				2883 n	2880	
ν(CH ₂)	2935	2933, 2955	2950			
ν _a (CH ₂)				2915 n	2930	
ν _s (CH ₃)						2917 n
ν _a (CH ₃)						2960 n
ν(CH ₃)	2935	2970	2950			

5. táblázat Az adszorbeált propil csoport (C₃H₇(a)) , di-σ-propilén és propilidin jellemző rezgései (cm⁻¹)

*(G) gauch konformáció (T) transz konformáció; Csúcs intenzitások: gy, gyenge; k, közepes; n, nagy

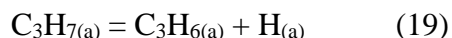
Nagy C_3H_7I borítottságoknál tiszta és káliummal borított Mo_2C felületről 100 K-en HREEL spektroszkópiával kapott veszteségi csúcsok (26.A ábra) jól egyeznek a folyadékfázison és a más szilárd testeken kapott C_3H_7I sávokkal. A 4. táblázat tartalmazza az észlelt sávok helyzetét és azonosításukat.

Ettől eltérő képet kaptunk, amikor kis propil-jodid borítottságot alkalmaztunk (26.B ábra): új csúcsok jelentek meg 1370 , 2712 és 2860 cm^{-1} -nél, amelyeket az 26.A ábrán nem észleltünk. Az XPS eredményekkel való összevetés alapján valószínűsíthető, hogy a kapott új sávok a propil-jodid disszociációjából származó propil-csoportokhoz rendelhetők (5. táblázat). A két táblázat összevetéséből kitűnik, hogy a C_3H_7 csoport kialakulására legjobb indikáció az 1370 , 2712 és 2860 cm^{-1} csúcsok kialakulása. Ezek a sávok az általunk alkalmazott legkisebb C_3H_7I borítottságnál (0.2 L) is előtűntek, amikor is előzetesen egy monoréteg káliumot vittünk a felületre (27.A ábra). Továbbá az 1370 és 2880 cm^{-1} -es sávok az adszorpciós réteg 100 K-en való bevilágításának hatására is megjelennek, jelezve a C_3H_7 csoport létrejöttét (28. ábra), a $K+Mo_2C$ felület megnövelt elektronküldő képességének köszönhetően. A kutatócsoport korábbi részletesebb munkáiban széles körben vizsgálták a kilépési munka változását és a hullámhosszfüggést a $CH_3Cl+K/Pd(100)$ rendszerre. A foton gerjesztési folyamatban keletkező foto-elektronok fontos szerepet játszottak a CH_3Cl foto-disszociációs reakciójában. [118]

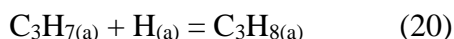
A C_3H_7I 10 L-os expozíciójával kialakított felületi réteg felfűtésekor a molekuláris deszorpcióra jellemző csúcsok intenzitása már 207 K-en csökkent, köszönhetően a disszociációs reakcióknak és a deszorpciónak.

6.3.2 Az adszorbeált propil csoportok reakciói

A TPD eredmények alapján a C_3H_7 csoportok egy része a tiszta $Mo_2C/Mo(100)$ felületen dehidrogéneződik propén keletkezése közben:



A keletkező propén 310 K-es csúcsmaximummal deszorbeálódik a felületről. A propil csoportok másik része viszont hidrogéneződési reakcióban propánt eredményez, ami $T_m=274$ K-es deszorpciós csúcshőmérsékleten deszorbeálódik.



A 24.C és D ábrán látható, hogy a felületre előzetesen rávitt kálium hatására a keletkező propén és propán mennyisége csökken és a tiszta felületen tapasztalt T_m értékek magasabb hőmérsékletre tolódnak ($T_m=360$ K {propán} és $T_m=372$ K {propén}). Ez a megfigyelés is azt mutatja, hogy a kálium stabilizálja a felületi formákat, a propil komplex stabilizálásával gátolja azokat a reakciókat, amelyek eredménye a propán és a propén képződése. A termékek mennyiségi csökkenése viszont a kálium által elfoglalt felületi adszorpciós helyekkel magyarázható, minek következtében kevesebb szabad felületi adszorpciós centrum marad az erősen kötött C_3H_7I számára. További vizsgálatokat végeztünk C_3H_6 és C_3H_8 tiszta és káliummal adalékolt $Mo_2C/Mo(100)$ felületen történő adszorpcióját követően. Az így kapott TPD eredmények alapján (tekintve a jóval alacsonyabb deszorpciós hőmérsékleteket) a C_3H_7I disszociációját követő propán és propén deszorpció reakció-kontrollált mechanizmussal jellemezhető. Mindez annyit jelent, hogy az említett molekulák felületi reakciók eredményeképp keletkeznek és ez szabja meg a deszorpció hőmérsékletét. Nem szabad figyelmen kívül hagynunk, hogy a káliummal borított $Mo_2C/Mo(100)$ felületen még a CO és CO_2 aktiválása is olyan mértékű, ami a molekulák disszociációját eredményezheti. [71,72]

Tiszta Mo_2C felületen nagyon kis mennyiségben a C_3 csoportok kapcsolódásából származó hexán és hexén keletkezését is tapasztalták [61]. A káliummal előkezelt mintán kapcsolási termékek a tiszta felületen tapasztaltaknál nagyobb mennyiségben voltak detektálhatóak $T_m=234-256$ K-en. Ennek megfelelően a kálium a C_3H_7 csoport kapcsolódását is elősegíti. Hasonló eredményeket tapasztaltak CH_2 és C_2H_5 esetében is Rh(111) felületen [119], ahol C_2H_4 és a C_2H_5 -ből bután és butén keletkezését tapasztalták káliummal borított Rh(111) felületen.

A tiszta felületen felvett HREEL spektrumok kiértékelésekor di- σ -propilénre és propilidinre utaló sávokat is megfigyelhettünk [61]. A káliummal előkezelt felületen 1267 cm^{-1} -

nél egy új sáv megjelenését tapasztaltuk, mely egészen 395 K-re való felfűtésig jelen volt. A megfigyelt veszteséget szinten a di- σ -propilénhez rendeltük (5. táblázat).

Azon a hőmérsékleten, melyen a di- σ -propilén eltűnését tapasztaltuk (380 K-re történő felfűtést követően), propilcsoportra jellemző sávokat találtunk. A TPD eredményekkel összevetve leszögezhető, hogy ezeknek a csoportoknak a hidrogénezéséből ~370 K-en propán keletkezik.

7. Összefoglalás

Az értekezésben a Mo(100) felületen létrehozott Mo₂C réteg szerkezetét és reaktivitását, továbbá az oxigén kölcsönhatását vizsgáltuk különböző hőmérsékleteken (300-1000 K). A különböző információs mélységgel bíró foton-, elektron- és ion-spektroszkópai módszereknek köszönhetően, úgymint kisenergiájú ionszórás (legfelső felületi réteg), Auger elektron (2-3 atomi mélység) és szögfüggő röntgen fotoelektronspektroszkópia (5 nm-ig), különbséget tudtunk tenni a legfelső felületi rétegekben végbemenő reakciók és a felület alatti rétegek átalakulásai közt. A kialakított karbid felületen megvizsgáltuk etanol adszorpcióját és felületi reakcióit, továbbá C₃H₇I adszorpciójának segítségével nyomon követtük a kálium (mint felületi adalék) hatását a Mo₂C/Mo(100) alkil-csoportokkal szemben mutatott katalitikus tulajdonságaira.

A Mo₂C irodalmát tekintve részletesebb krisztallográfiás vizsgálatok a mai napig hiányoztak, továbbá a szén koncentrációs profilját sem jellemezték korábban. Vizsgálatainkban XPS eredmények segítségével bemutattuk, hogy Mo(100) felületen C₂H₄ többször ismétlődő 900 K-es adszorpciójával majd az adszorbeált réteg vákuumban történő 1265 K-es felfűtésével homogén széneloszlású Mo₂C-ot tudunk létrehozni, egészen az XPS módszer információs mélységét (5,7 nm) meghaladó vastagságú rétegben.

A kialakult karbid fázis oxigén segítségével oxid réteggé volt alakítható, továbbá a kísérlet során megállapíthattuk, hogy az oxigén szobahőmérsékleten disszociatívén adszorbeálódik a karbidos rétegen. LEIS eredmények szerint egy része ezen kemisorbeálódott atomoknak C és Mo atomokhoz egyaránt kötődik. Az oxigénatomoknak más része olyan felületi üregekben helyezkedik el, amelyeket még nem foglaltak el szénatomok. Az oxigén felületi adszorpciójának vizsgálatán túl nyomon követtük az oxigén adszorpcióját lépésről lépésre a hőmérséklet függvényében a kísérleti módszerek által feltárható felületi réteg teljes egészében.

Az oxidáció a legkülső rétegben kezdődött, ahol az oxigén és a felületi szénatomok közti reakció eredményeképp 500 K-es adszorpciós hőmérséklettől CO keletkezik, mely távozik a felületről. A felületi szén eltávolítása a telítési oxigén borítottság növekedésével jár, de egészen 600 K-es adszorpciós hőmérsékletig illetve kis oxigén borítottság esetén 800 K-ig, az oxigén a legfelső rétegben foglal helyet. Nagyobb borítottságnál 800 K-en az oxigén a felület alatti rétegekbe diffundál, egyfajta oxikarbid állapot jön létre, amelyet az oxidált Mo állapotok

jellemeznek. LEIS és AES eredmények azt is igazolták, hogy a szén teljesen eltávolítható nemcsak a legfelső, de a mélyebb rétegekből is. Mindezzel együtt LEIS eredmények alapján a felületi réteg átrendeződése is végbement a felületi oxigén mennyiségének változása nélkül, ugyanakkor több különböző oxigén adszorpciós hely is megfigyelhető volt a legkülső rétegben. A felület alatti rétegek szén tartalmának eltávolítása az oxigén adszorpció segítségével 900 K-en kezdődött csak meg. Ezen a hőmérsékleten nagy különbségeket találtunk a szén koncentrációeloszlásában, ez a gradiens 1000 K-en csökken a szén diffúziósebességének növekedésével. Az adszorbeált oxigén mennyisége 1000 K-en nagymértékben csökken, köszönhetően a szén nagyobb diffúziós sebességének.

Miután a karbidfázist részletesen tanulmányoztuk, célszerűnek tartottuk a kialakított réteg katalitikus hatását néhány, az érdeklődés középpontjában lévő reakcióban megvizsgálni. Első próbamolekulának az etanolt választottuk, hiszen alkalmazása egyre inkább előtérbe kerül, mint bioüzemanyag, továbbá törekvések vannak a bomlástermékeinek (elsősorban a hidrogén) felhasználására. Előállítása a modern fermentációs üzemekben mindössze állati tápanyag, villamos energia és folyékony CO₂ „melléktermékkel” jár, azonban a hasznosítható melléktermékek ellenére előállítási költsége a mai napig többszöröse a benzinének. Az általunk rendelkezésre álló módszerekkel az etanol bomlásának reakcióútjait vizsgáltuk meg, a már sok esetben előnyös választásnak tűnő Mo₂C katalizátoron. Kísérleteinkben az etanol 1 MR-es borítottságig állandó, nagy megtapadási valószínűséggel rendelkezik Mo₂C/Mo(100) felületen. A 100 K-en felvett HREEL spektrumok alapján azt is megállapíthattuk, hogy az etanol disszociatíven adszorbeálódik a Mo₂C/Mo(100) felületen már 100 K-en, etoxi és hidrogén keletkezése közben. A felületi etoxi forma csak az etanol deszorpciója után bomlik el különféle termékekké. TPD eredmények alapján a felületi reakciókból etán, acetaldehid, szén-monoxid, metán és hidrogén keletkezett és deszorbeálódott a felületről. Az eredmények mennyiségi kiértékelését is elvégeztük, mely szerint közelítőleg egy monoréteg etanol bomlása 18 %-ban etént, 12 % acetaldehidet és 44 % CO-ot eredményez. A maradék etoxi nagy része teljes disszociációt szenved és felületi szén és hidrogén keletkezik.

A kutatócsoport korábbi etil-jodidos kísérleteiben azt találták [60], hogy az etén dehidrogéneződése C-C kötés és így keletkező CH_x képződése nélkül végbemegy. Ez lehet az oka, hogy metán képződésére utaló jeleket akkor nem találtak. Jelen esetben az etanol

adszorpcióját követően a metán egy olyan reakcióúton képződhet, amely nem tartalmazza az etén formát.

Az irodalomban a metanol bomlási mechanizmusáról kialakult vita tükrében (lásd 2.4 fejezet) nem tudjuk kizárni esetünkben sem a C-O kötés szakadását, melynek következtében egyfajta bimolekulás reakcióban a szomszédosan adszorbeált etanol molekulákból képződnek az etoxi és etil csoportok, hasonlóan a metanol esetében tapasztaltakhoz. Feltételezéseink szerint a $1153\text{--}1173\text{ cm}^{-1}$ -nél tapasztalt veszteségi sávnak a jelenléte bizonyíték lehet a C_2H_5 jelenlétére, egyúttal az etanolos C-O kötés szakadására is. További termékek után kutatva más felületi termékekhez tartozó veszteségeket is azonosíthattunk a felfűtési vizsgálatok során, úgymint a 650 cm^{-1} -es kis intenzitású csúcs és az 1035 cm^{-1} -nél fejlődő sáv (21. ábra). Mindkettő jelenléte di- σ -etilén felületi forma képződésére utal.

Felületi adalékanyagok alkalmazása a katalízis egy jól bevált módszere a kívánt reakciók elősegítésére. Munkánkban a káliumnak a propil-jodid reakcióira gyakorolt hatásának elemzésekor azt tapasztaltuk, hogy $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felületen a gyengén adszorbeált $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ kötődését kissé elősegíti az előzetesen felületre adszorbeált kálium, amelyet az új deszorpciósi állapot bizonyít $T_p=188\text{ K}$ -nél. A borítottságtól függően a kálium előmozdította a C-I kötés szakadását már 100 K -en, C_3H_7 és I keletkezése közben. 100 K -es UV besugárzással a felületi rétegben a disszociáció mértéke tovább növekedett.

A kálium ugyancsak stabilizálta a propilcsoportot a felületen, a belőle keletkező termékek propán ($T_p=360\text{ K}$) és propén ($T_p=372\text{ K}$) reakciólimitált mechanizmussal deszorbeálódtak. A kálium a propilcsoportok kapcsolódási reakcióiból származó hexén és hexán ($T_p\sim 230\text{--}250\text{ K}$) kialakulását is elősegítette.

A propil-jodid bomlásából keletkező adszorbeált jód a lejátszódó reakciókat nem befolyásolta tiszta felületen [61], azonban a felületi adszorpciósi centrumok elfoglalása és a káliummal szemben mutatott affinitása miatt szintén figyelmet fordítottunk a jód deszorpciójának elemzésére is. A kísérleti eredmények alapján elmondható, hogy a kálium és a $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ disszociációjából keletkező felületi jód azonos deszorpciósi hőmérsékleten távozik a felületről ($T_p\sim 648\text{--}688\text{ K}$), kölcsönösen stabilizálják egymást egy felületi KI ionos forma kialakulása közben.

A két próbamolekulával végzett kísérletek és az irodalmi előzmények összevetése alapján a $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ felület az általunk végzett mérésekben is a platinafémekhez hasonló viselkedést

mutatott és a felületén lejátszódó reakciók eredményeként több számunkra értékes, más katalizátorok mechanizmusai alapján nem minden esetben várt terméket figyelhattunk meg. A katalizátor nagy előnye volt, hogy nem tette használhatatlanná a reakciókat gyakran kísérő szén lerakódás, sőt biztosította a karbid réteg állandóságát egy magasabb hőmérsékletű felfűtést követően. Kálium hozzáadása tovább növelte a katalizátor reakcióképességét és elősegítette a termékek képződését a felületen.

8. Summary

In the present work we investigated the structure and the reactivity of the Mo₂C layer produced on a Mo(100) surface, including the reactivity towards oxygen at different temperatures (300-1000 K). The characteristic information depths of the various photon, electron and ion spectroscopy methods, like low energy ion scattering spectroscopy (topmost layer), Auger electron spectroscopy (2-3 atomical layer) and angle resolved X-ray photoelectron spectroscopy (5 nm depth), allowed us to discriminate between reactions on the topmost layer and in subsurface regions. We also studied the adsorption and surface reactions of ethanol, moreover, through the adsorption of C₃H₇I we followed the influence of potassium (as a surface additive) on the catalytical properties of Mo₂C/Mo(100) surface towards alkyl groups.

Detailed crystallographic studies on carbide overlayers absent as well as the knowledge of the C concentration profile are lacking at present in the literature of Mo₂C.

The results showed that a Mo₂C overlayer with a homogeneous C distribution down to the information depth of XPS, estimated to be 5.7 nm, was produced on Mo(100) by repeated C₂H₄ adsorption at 900 K and annealing in vacuum to 1265 K.

The well established phase can be transformed into an oxide layer by O₂, which adsorbs dissociatively on the carbide layer at room temperature. One part of the chemisorbed oxygen is bound to both the C and Mo sites, as indicated by LEIS. Another fraction of oxygen atoms probably resides in the hollow sites not occupied by C. Besides the examination of the surface adsorption of oxygen we followed the adsorption of oxygen as a function of temperature in the whole surface layer as our methods made it possible. The oxidation starts in the outermost layer where, as a result of the reaction between the oxygen and surface carbon, CO formation was observed from T_{ads}=500 K. The removal of surface C resulted in an increase in the saturation O coverage, but all adsorbed oxygen atoms are located on the topmost layer up to T_{ads} =600 K and even at 800 K at small O₂ exposures. At higher exposures at 800 K, the migration of O to subsurface sites sets in, forming this way a kind of oxycarbide, characterized by oxidized Mo states. It was accompanied by some rearrangement/reconstruction of the topmost layer, indicated by LEIS, but the amount of O on the first layer did not alter. Carbon could be completely removed both from the first layer and from the deeper regions as was shown by LEIS and AES.

At the same time LEIS suggests the existence of different oxygen adsorption sites on the topmost layer. The removal of carbon atoms from subsurface sites by oxygen starts at $T_{\text{ads}}=900$ K. A strong gradient in the C concentration was observed at this temperature, which is attenuated at 1000 K, probably due to the larger diffusion rate of C. The amount of adsorbed O at 1000 K is greatly reduced as well, which is also rationalized by the higher C mobility.

After analysis of the carbide phase, we found essential to examine the catalytic behaviour of the layer produced with some of the molecules in the focus of interest. Our first test molecule was ethanol because its application came to the front as a biofuel and there is also a lot of work to utilize its dissociation products (primarily hydrogen). Its production in the modern fermentation factories gives only utility waste that can be processed further to yield e.g. electric energy, liquid carbon-dioxide and animal forage so even up to this day the prime costs are the multiple of benzene.

The reaction pathways of the dissociation of ethanol were investigated on the well-trying Mo_2C catalyst under our circumstances. Ethanol readily adsorbs on clean $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface, with high sticking probability, which is almost constant up to monolayer coverage. Analysis of the HREEL spectra obtained at 100 K leads to the conclusion that ethanol adsorbs dissociatively on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ even at 100 K to yield adsorbed hydrogen and ethoxy. The later species decomposes only above the temperature of the desorption of ethanol to yield several products. A number of desorbing products are observed in the TPD spectra that are produced in the surface reactions like ethane, acetaldehyde, carbon-monoxide, methane and hydrogen. From the quantitative analyses of TPD curves we obtained that the decomposition of chemisorbed ethanol (~ 1 ML) resulted in 18 % C_2H_4 , 12 % acetaldehyde and 44 % CO. The major part of the remaining ethoxy underwent complete dissociation to surface carbon and hydrogen.

In the last couple of years we studied thoroughly the chemistry of ethyl radical prepared by the dissociation of ethyl iodide on metal single crystals and even on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface [60]. We found that it dehydrogenates readily on this solid without any sign of the rupture of the C–C bond to give CH_x species. That is probably the reason that no methane formation was observed in its surface reaction. Accordingly, in the present case methane is likely produced in other surface processes, which do not involve ethyl species.

There is a debate in the literature about the dissociation mechanism of methanol (chapter 2.4) and we also couldn't disapprove the C-O bond scission which process agrees well with the

bimolecular mechanism in which two neighbouring adsorbed ethanol molecules produce ethoxy and ethyl groups on the surface, like in the case of methanol. The spectral feature at 1153–1173 cm^{-1} is the only one, which is characteristic merely of C_2H_5 species and we believe that the appearance of this loss feature is indicative of the formation of C_2H_5 species, and for the occurrence of the ethanolic C-O bond rupture. In a search of further surface compounds the weak loss at 650 cm^{-1} and the strong one at 1035 cm^{-1} developed after annealing (Fig. 21) which may suggest the formation of di- σ -ethylene.

The use of surface additives is a well-tried technique to facilitate the planned reaction. In our work we analysed the influence of potassium on the reaction and adsorption properties of propyl-iodide and we observed that the weakly adsorbed $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ on $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface was slightly strengthened by the presence of potassium, which manifested itself in a new molecular desorption state with $T_p = 188$ K. Depending on the coverage preadsorbed potassium induced the cleavage of C–I bond even at 100 K to produce C_3H_7 and I. The extent of the dissociation of coadsorbed layers can be enhanced by UV light irradiation at 100 K. Propyl groups stabilized by potassium yielded propene ($T_p = 372$ K) and propane ($T_p = 360$ K). The desorptions of both compounds are reaction limited processes. The coupling reaction of propyl groups resulting in the formation of hexene and hexane with $T_p = 230$ – 250 K was also promoted by potassium. The surface iodide did not influence the reactions on the clean surface [61] but the number of the free adsorption sites decreased and because its great affinity toward the potassium we also paid attention to the desorption of iodide. The adsorbed potassium and iodine arising from the dissociation of $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ desorbed with the same desorption peak ($T_p = 648$ – 688 K), verifying their mutual stabilization through the formation of a surface KI ionic compound.

Comparison of the data in the literature with our results we found that the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface showed catalytic properties also very similar to Pt metals and the reactions on its surface resulted a lot of valuable products in most cases with unique reaction pathways. A great advantage of the catalyst is that the carbon deposition did not prevent the reactions, moreover, it warranted the consistence of the carbid layer after the sample was once heated to higher temperature. Potassium further enhanced the catalytic efficiency of the $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Mo}(100)$ surface and promoted the formation of several products.

9. Publikációs lista

Írásos közlemények:

Az értekezés témájából megjelent közlemények:

Impakt Faktorok:

1. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi :
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
Surf. Sci. **566-568** (2004) 1082-1086
IF: 2,168
2. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi:
Surface and subsurface oxidation of Mo₂C/Mo(100): Low-energy ion-scattering, auger electron, angle-resolved X-ray photoelectron, and mass spectroscopy studies
J. Phys. Chem. B **109** (2005) 4638-4645
IF: 4,033
3. **A.P. Farkas**, Á. Koós, L. Bugyi and F. Solymosi
Effects of potassium on the reaction pathway of C₃H₇ species over Mo₂C/Mo (100)
Surf. Sci. **600** (2006) 2355-2363
IF: 1,78
4. **A.P. Farkas** and F. Solymosi
Adsorption and reactions of ethanol on Mo₂C/Mo(1 0 0)
Surf. Sci. **601** (2007) 193-200
IF: 1,78
5. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, Á. Koós, F. Solymosi
Effects of potassium on the reaction pathways of CH₂ fragment over Mo₂C/Mo(100)
Surf. Sci. Elfogadva, megjelenés alatt.
IF: 1,78

Egyéb írásos közlemények:

6. L. Óvári, J. Kiss, **A.P. Farkas**, F. Solymosi
Adsorption geometry of ethyl iodide on clean and oxygen covered Ru(001) surfaces: LEIS, XPS and TPD study
Appl. Surf. Sci. **218** (2003) 329
IF: 1,284

7. Z. Kónya, I. Vesselényi, J. Kiss, **A. Farkas**, A. Oszkó and I. Kiricsi
XPS study of multiwall carbon nanotube synthesis on Ni-, V-, and Ni, V-ZSM-5 catalysts
Applied Catalysis A-Gen. **260** (2004) 55-61.

IF: 2,378

A közlemények összesített hatástényezője (impakt faktora-*IF*): **15,203**

(A közlésre elfogadott dolgozat impakt faktorát is magában foglaló, összesített érték.)

Konferencia előadások:

1. L. Óvári, J. Kiss, **A.P. Farkas**, F. Solymosi
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
22nd European Conference on Surface Science, Prága (Csehország) – 2003. Szeptember 7-12.
2. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**
Mo₂C/Mo(100) és az oxigén kölcsönhatásának vizsgálata LEIS, AES és XPS módszerekkel
Kémiai Előadói Napok (KEN), Szeged, 2003. Október 28.
3. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, F. Solymosi
Reactivity of Mo₂C/Mo(100) toward oxygen: LEIS, AES, and XPS study
The 8th International Symposium for students in chemistry
West University of Timisoara, Temesvár (Románia) 2003. November 6.
4. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, and F. Solymosi
The adsorption of oxygen on a carbidized Mo(100) surface: an XPS, AES, LEIS and MS study
16th International Vacuum Congress, Velence (Olaszország), 2004.06.28-07.02.
5. L. Óvári, J. Kiss, **A. P. Farkas**, and F. Solymosi
The oxidation of a Mo₂C/Mo(100) surface: XPS, AES, LEIS and MS study
10th Joint Vacuum Conference, Portoroz (Szlovénia) 2004.09.28-10.02.
6. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, F. Solymosi

The adsorption and reaction of methyl iodide with potassium promoted Mo₂C/Mo(100) surface

23rd European Conference on Surface Science, Berlin (Németország) 2005. szeptember 4-9.

7. **A. P. Farkas**, L. Bugyi, Á. Koós and F. Solymosi

Effects of potassium on the reaction pathway of CH₂ and C₂H₅ fragments over Mo₂C/Mo(100), 24th European Conference on Surface Science Paris (Franciaország) 2006. Szeptember 4-8.

8. **A. P. Farkas**, L. Deák, Á. Koós és F. Solymosi

A kálium hatása a CH₂, C₂H₅ és C₃H₇ fragmentek viselkedésére Mo₂C/Mo(100) felületen
Előadás és Ph. D. eredmények bemutatása

Felületkémiai és Nanoszerkezeti MB ülés, MTA Székház Budapest, 2007. április 24.

Köszönetnyilvánítás

Eme pár sorban is szeretném megköszönni azt a sok segítséget, türelmet és biztatást, amelyet az elmúlt években kaptam a csoportban és a tanszéken egyaránt. Különleges köszönettel tartozom témavezetőimnek Dr. Solymosi Frigyesnek és Dr. Kiss Jánosnak, akik a disszertáció elkészítéséhez készséggel egyengették utamat és irányt mutattak a kutatói szemlélet elsajátításához. Ugyancsak hálával tartozom a „mindennapi” kísérletekben való szakmai és emellett sokszor baráti tanácsokért Dr. Bánsági Tamásnak, Dr. Deák Lászlónak és Dr. Óvári Lászlónak és természetesen a csoport minden tagjának.

A biztos háttér és a lelki nyugalom szintén nélkülözhetetlen feltétele volt és lesz munkámnak, amelyet családom és a párom biztosít számomra, köszönöm szépen nekik!

10. Irodalomjegyzék

- 1 Wang L., Tao L., Xie M., Xu G., Huang J., Xu Y. *Catal. Lett.* **21** (1993) 35.
- 2 Solymosi F., Erdőhelyi A., Szőke A. *Catal. Lett.* **32** (1995) 43.
- 3 Solymosi F., Szőke A., Cserényi J. *Catal. Lett.* **39** (1996) 157.
- 4 Wang, D.W.; Lunsford, J.H.; Rosynek, M.P. *Topics Catal.* **3** (4) (1996) 299.
- 5 Solymosi F., Cserényi J., Szőke A., Bánsági T., Oszkó A. *J. Catal.* **165** (1997) 150.
- 6 Wang, D.W.; Lunsford, J.H.; Rosynek, M.P. *J. Catal.* **169** (1997) 347.
- 7 Liu, L.S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M.J. *J. Catal.* **181** (1999) 175.
- 8 Levy, R. L.; Boudart, M. *Science* **181** (1973) 547.
- 9 Greenwood, N.N.; Earnshaw, A., Az elemek kémiája III. Nemzeti tankönyvkiadó Bp. (1999)
- 10 Deffeyes, J. E.; Horlacher Smith, A. and Stair, P. C. *Appl. Surf.Sci* **26** (1986) 517
- 11 Ko, E. I., Madix, R. J. *Surf. Sci.* **109** (1981) 221.
- 12 Schöberl, Th. *Surf. Sci.* **327** (1995) 285.
- 13 Rut'kov, E. V.; Tontegode, A. Ya.; Usufov, M. M. and Gall N. R. *Appl. Surf. Sci.* **78** (1994) 179
- 14 Zhang, Y.; Ichihashi, T.; Landree, E.; Nihey, F.; Lijima, *Surf. Sci.* **285** (1999) 1719.
- 15 Nakajima, T.; Shirasaki, T. *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 2096.
- 16 Oyama, S. T. *Catal. Today* **15** (1992) 179.
- 17 Chen, J. G. *Chem. Rev.* **96** (1996) 1477 and references therein.
- 18 Solymosi F.; Németh R.; Óvári L.; Egri L. *J. Catal.* **195** (2000) 316.
- 19 Shu, Y.; Ichikawa, M. *Catal. Today* **71** (2001) 55 and references therein.
- 20 Hwu H.H., Chen J.G. *Chem. Rev.* **105** (2005) 185.
- 21 Guillot, C.; Riwan, R.; Lecante, J. *Surf. Sci.* **59** (1976) 581.
- 22 Overbury, S. H. *Surf. Sci.* **184** (1987) 319.
- 23 Frühberger, B.; Chen, J. G. *Surf. Sci.* **342** (1995) 38.
- 24 Frühberger, B.; Chen, J. G.; Eng, J., Jr.; Bent, B. E., *J. Vac. Sci.Technol. A* **14** (1996) 1475.
- 25 Ollis, D. F.; Boudart, M. *Surf. Sci.* **23** (1970) 320.
- 26 Jentz, D.; Rizzi, S.; Barbieri, A.; Kelly, D.; Van hove, M. A.; Somorjai, G. A. *Surf. Sci.* **329** (1995) 14.
- 27 Overbury, S. H.; Stair, P. C. *J. Vac. Sci. Technol., A* **1** (1983) 1055.
- 28 Delporte, P.; Meunier, F.; Pham-Huu, C.; Vennegues, P.; Ledoux, M. J.; Guille, J. *Catal. Today* **23** (1995) 251.
- 29 Stefanov, P. K.; Marinova, Ts. S. *Surf. Sci.* **200** (1988) 26.
- 30 Colaianni, M. L.; Chen, J. G.; Weinberg, W. H.; Yates, J. T. Jr. *Surf. Sci.* **279** (1992) 211.
- 31 Kim, S. H.; Stair, P. C. *Surf. Sci.* **457** (2000) L347 and references therein.
- 32 Santra, A. K.; Min, B. K.; Goodman, D. W. *Surf. Sci.* **513** (2002) L441.
- 33 Schröder, T.; Giorgi, J. B.; Hammoudeh, A.; Magg, N.; Bäumer, M.; Freund, H.-J. *Phys. Rev B.* **65** (2002) 115411.

-
- 34 Schröder, T.; Zegenhagen, J.; Magg, N.; Immaraporn, B.; Freund, H.-J. *Surf. Sci.* **552** (2004) 85.
- 35 Grant, J. L.; Fryberger, T. B.; Stair, P. C. *Surf. Sci.* **159** (1985) 333.
- 36 Minni, E.; Werfel, F. *Surf. Interface Anal.* **12** (1988) 385.
- 37 Brox, B.; Olefjord, I. *Surf. Interface Anal.* **13** (1988) 3.
- 38 McIntyre, N. S.; Johnston, D. D.; Coatsworth, L. L.; Davidson, R.D.; Brown, J. R. *Surf. Interface Anal.* **15** (1990) 265.
- 39 Smuddle, G. H.; Stair, P. C. *Surf. Sci.* **317** (1994) 65.
- 40 Edamoto, K.; Sugihara, M.; Ozawa, K.; Otani, S. *Surf. Sci.* **561** (2004) 101.
- 41 St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F. *Surf. Sci.* **468** (2000) 62.
- 42 Solymosi, F.; Oszkó, A.; Bánsági, T.; Tolmács, P. *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 9613.
- 43 Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **461** (2000) 177.
- 44 Széchenyi, A.; Barthos, R.; Solymosi, F. *Catal. Lett.* **110** (2006) 85.
- 45 Széchenyi, A.; Barthos, R.; Solymosi, F. *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 21816.
- 46 Guenard, R.L.; Fernández-Torres, L.C.; Kim, B.-I.; Perry, S.S.; Frantz, P.; Didziulis, S.V. *Surf. Sci.* **515** (2002) 103.
- 47 Sexton, B.A.; Rendulic, K. D.; and Huges, A. E. *Surf. Sci.* **121** (1982) 181.
- 48 Davis, J.L.; Barteau, M.A. *Surf. Sci.* **187** (1987) 387.
- 49 Ruiming Zhang, Andrew J. Gellman, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 7433.
- 50 Xu, J.; Zhang, X.; Zenobi, R.; Yoshinobu, J.; Xu, Z.; Yates Jr., J. T. *Surf. Sci.* **256** (1991) 288.
- 51 Levis, R.J.; Zhicheng, J.; Winograd, N. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4605.
- 52 Guo, X.; Hanley, L.; Yates Jr., J.T. *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3155.
- 53 Rebholz, M.; Kruse, N. *J. Chem. Phys.* **95** (1991) 7745.
- 54 Chen, J.-J.; Jiang, Z.-C.; Zhou, Y.; Chakraborty, B.R.; Winograd, N. *Surf. Sci.* **328** (1995) 248.
- 55 Solymosi, F.; Berkó, A.; Tóth, Z. *Surf. Sci.* **285** (1993) 197.
- 56 Solymosi, F.; Révész, K. *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 9145.
- 57 Morkel, M.; Kaichev, V.V.; Rupprechter, G.; Freund, H.-J.; Prosvirin, I.P.; Bukhtiyarov, V.I. *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 12955.
- 58 Raskó, J. ; Bontovics, J. ; Solymosi, F. *J. Catal.* **146** (1994) 22.
- 59 Solymosi, F.; Bugyi, L.; Oszkó, A. *Catal. Lett.* **57** (1999) 103.
- 60 Solymosi, F.; Bugyi, L.; Oszkó, A.; Horváth, I. *J. Catal.* **185** (1999) 160.
- 61 Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **516** (2002) 74.
- 62 Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **519** (2002) 139.
- 63 Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **561** (2004) 57.
- 64 Bent, B.E. *Chem. Rev.* **96** (1996) 1361.
- 65 Zaera, F. *Acc. Chem. Res.* **25** (1992) 260.
- 66 Solymosi, F. *J. Mol. Catal. A* **131** (1998) 121.
- 67 Jenks, Cynthia J.; Bent, Brian E.; Bernstein, N.; Zaera, F. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 308.

-
- 68 Chrysostomou, D.; French, C.; Zaera, F. *Catal. Lett.* **69** (2000) 117.
- 69 Zhou, X. L.; White, J.M. *J. Phys. Chem* **95** (1991) 5575
- 70 Farkas, A.; Deák, L.; Solymosi, F. Paper presented at the 23rd ECOSS in Berlin, (2005).
- 71 Bugyi, L.; Solymosi, F. *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 4337.
- 72 Bugyi, L.; Oszkó, A.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **461** (2000) 177.
- 73 Niehus, H.; Heiland, W.; Taglauer, E.; *Surf. Sci. Rep.* **17** (1993) 213
- 74 Niemantsverdriet, J.W. *Specroscopy in Catalysis* VCH, Wienheim (1993).
- 75 Brongersma, H.H. and van Leerdam, G.C. in *Fundamental Aspects of Heterogeneous Catalysis Studied by Particle Beams*, Brongersma, H.H. and van Santen, R.A. (Szerk.), NATO ASI Series B, Physics Vol. **265**, Plenum, New York, (1991) 283
- 76 Jacobs, J.-P.; Reijne, S.; Elfrink, R.J.M.; Mikhailov, S.N.; Wuttig, M.; Brongersma, H.H. *J.Vac.Sci.Technol. A* **12** (1994) 2308
- 77 Novacek, P.; Varga, P. *Surf. Sci.* **248** (1991) 183
- 78 Kiss, A. Diplomadolgozat: Adszorbeált azometán bomlása és a CH₃-gyök előállítása Rh(111) felületen (1996).
- 79 Varsányi, Gy.; Veszprémi, T.; Bertóti, I. Fotoelektronspektroszkópia, Műszaki Egyetem Bp.(1985)
- 80 Duwez, A. S. *J. El. Spec. Rel. Phenom.* **134**. (2004). 97-138.
- 81 LK Technologies, Inc.; EELS 3000 Instruction Manual (2004)
- ⁸² Scofield, J. H. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **8**, (1976) 129.
- 83 Gries, W. H. *Surf. Interface Anal.* **24** (1996) 38.
- 84 Fukui, K. I.; Lo, R. L.; Otani, S.; Iwasawa, Y. *Chem. Phys. Lett.* **325** (2000) 275.
- 85 Mullins, D. R.; Overbury, S. H. *Surf. Sci.* **210** (1989) 501.
- 86 Brainard, W. A.; Wheeler, D. R. *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 1800.
- 87 Reinke, P.; Oelhafen, P. *Diamond Relat. Mater.* **8** (1999) 155.
- 88 Sugihara, M.; Ozawa, K.; Edamoto, K.; Otani, S. *Solid State Commun.* **121** (2002) 1.
- 89 St. Clair, T. P.; Oyama, S. T.; Cox, D. F.; Otani, S.; Ishizawa, Y.; Lo, R. L.; Fukui, K. I.; Iwasawa, Y. *Surf. Sci.* **426** (1999) 187.
- 90 Clayton, C. R.; Lu, Y. C. *Surf. Interface Anal.* **14** (1989) 66.
- 91 Zingg, D. S.; Makovsky, L. E.; Tisher, R. E.; Brown, F. R.; Hercules, D. M. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 2898.
- 92 Di Giuseppe, G.; Selman, J. R. *J. Electroanal. Chem.* **559** (2003) 31.
- 93 Liu, N.; Rykov, S.A.; Chen, J.G. *Surf. Sci.* **487** (2001) 107.
- 94 Farkas, A.P.; Koós, Á.; Bugyi, L.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **600** (2006) 2355.
- 95 Solymosi, F.; Szöke, A. *Appl. Catal.* **166** (1998) 225.
- 96 Yuan, S.; Derouane-Abd Hamid, S.B.; Li, Y.; Ying, P.; Xin, Q.; Derouane, E.G.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **184** (2002) 257.
- 97 Yuan, S.; Derouane-Abd Hamid, S.B.; Li, Y.; Ying, P.; Xin, Q.; Derouane, E.G.; Li, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **180** (2002) 245.
- 98 Solymosi, F.; Németh, R.; Széchenyi, A. *Catal. Lett.* **82** (2002) 213.

-
- 99 Solymosi, F.; Széchenyi, A. *J. Catal.* **223** (2004) 221.
- 100 Solymosi, F.; Széchenyi, A. *Appl. Catal. A: General* **278** (2004) 111.
- 101 Solymosi, F.; Barthos, R. *Catal. Lett.* **101** (2005) 235.
- 102 Barthos, R.; Solymosi, F. *J. Catal.* **235** (2005) 60.
- 103 Széchenyi, A.; Solymosi, F. *Appl. Catal. A* **306** (2006) 149.
- 104 Redhead, P.A. *Vacuum* **12** (1961) 203
- 105 Zhao, H.; Kim, J.; Koel, B. E. *Surf. Sci.* **538** (2003) 147
- 106 Davis, I.L.; Barteau, M.A. *Surf. Sci.* **235** (1990) 235.
- 107 Sexton, B.A. *Surf. Sci.* **88** (1979) 299.
- 108 Houtman, C.J.; Barteau, M.A. *J. Catal.* **130** (1991) 528.
- 109 Chong, S.V.; Griffiths, T.R.; Idriss, H. *Surf. Sci.* **444** (2000) 187.
- 110 Hwu, H.H.; Chen, J.G. *Surf. Sci.* **536** (2003) 75.
- 111 Zaera, F.; *J. Mol. Cat.* **86**, Issues 1-3, (1994) 221
- 112 Kiss, J.; Berkó, A.; Révész, K.; Solymosi, F. *Surf. Sci.* **240** (1990) 59.
- 113 Zhou, X.L.; Coon, S.R.; White, J.M. *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 1513.
- 114 Saiki, K.; Nakamura, Y.; Nishida, N.; Gao, W.; Koma, A. *Surf. Sci.* **301** (1994) 29.
- 115 Parker, B.; Zhang, R.; Dai, Q.; Gellman, A.J. in: Chung, Y.; Homola, A.M.. G.B. Street (Eds.), *Applications of Surface Science and Advances in Tribology*, Am. Chem. Soc. Symp. Ser. No. 485, American Chemical Society, Washington, DC, Chapter 11.
- 116 Forbes, J.G.; Gellman, A.J. *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1995) 6277.
- 117 Zaera, F.; Chrysostomou D. *Surf. Sci.* **457** (2000) 71.
- 118 Solymosi, F.; Kiss, J.; Révész, K. *J. Chem. Phys.* **94** (1991) 12.
- 119 Kiss, J.; Barthos, R.; Solymosi, F. *Topics Catal.* **14** (2001) 1.